F 1503/7

L 034 124 Nº. 1-4 Vol. 19

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XIX (XXIII)

Fasc. 1—4

SECŢIA VII TEXTILE. PIELĂRIE

1973

MŰSZAKI EGYETEM KÖNYVTÁRA

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XIX (XXIII)

Fasc. 1–4

SECŢIA VII TEXTILE. PIELĂRIE

1973

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU, prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar), conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU, acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

TEXTILE. PIELĂRIE

Prof. ing. I. ȘTEFĂNESCU
Conf. dr. ing. OLIMPIA MARCHIȘ
Conf. dr. ing. I. VLAD
Șef de lucrări dr. ing. FILIP REICHER

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Conf. dr. ing. ALFRED BRAIER (secretar de redacție)
Ing. ANETA BRAIER (redactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1–4 1973

Secţia VII

TEXTILE. PIELĂRIE

SUMAR

Pag.

MIŞLIM GRINDEA şi AURELIA GRIGORIU, Influenţa naturii grupelor anionice asupra reacţiei colorant cationic-fibră poliacrilonitrilică (rom., rez. franc.) 9

OLIMPIA MARCHIŞ, Aspecte ale reologiei apreturilor de încleiere pe bază de amidon în amestec cu adezivi sintetici (franc., rez. rom.) 19

VOINEA COCIU, Influenţa încărcării electrostatice asupra etalării soluţiilor adezive (germ., rez. rom.) 41

MIŞLIM GRINDEA şi DINU MARIN, Variaţia coeficientului de difuzie a colorantului cationic la o fibră acrilică în urma unor tratamente hidrotermice (rom., rez. franc.) 51

OLIMPIA MARCHIŞ, Cercetări asupra peliculelor obţinute din apreturi de încleiere pe bază de amidon în amestec cu adezivi sintetici (rom., rez. franc.) 55

FLORIN VĂLU, OTILIA MÂLCOMETE şi AURELIA NISTOR, Contribuţii la vopsirea fibrelor sintetice în cîmp electric de înaltă frecvenţă (rom., rez. engl.) 69

RITA ZEIDMAN şi ELENA ILIESCU, Folosirea spectrelor în IR la studiul tratamentelor de dezincrustare a fibrelor de bumbac 81

TANIA FORST, ELENA ILIESCU şi MIHAELA RADU, Studiul comparativ al influenţei tensidelor în procesul de fierbere alcalină a materialelor din bumbac (rom., rez. franc.) 85

FLORIN VĂLU şi AURELIA GRIGORIU, Cercetări asupra vopsirii fibrelor polipropilenice în cîmp electric de înaltă frecvenţă (rom., rez. engl.) . . 97

FILIP REICHER, Cu privire la cinematica mecanismului vătalei neaxial de la maşina de ţesut (germ., rez. rom.) 105

Pag.

MIRCEA MATEESCU, Acționarea diferențială la un singur nivel a organelor producătoare de ochiuri la mașinile de tricotat, prin came constituite din mai multe secțiuni (rom., rez. rusă) 111

D. LIUȚE, Cu privire la calculul deplasării axiale a benzilor la urzirea în benzi (rom., rez. germ.) 125

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tome XIX (XXIII), Fasc. 1—4 1973

Section VII

TEXTILE AND LEATHER INDUSTRIES

CONTENTS

Pp.

MIȘLIM GRINDEA et AURELIA GRIGORIU, L'influence de la nature des groupes anioniques sur la réaction des colorants cationiques-fibres poly-acrylonitriliques (Romanian, French summary) 9

OLIMPIA MARCHIȘ, Aspects rhéologiques des colles d'encollage obtenues à partir des mélanges type amidon et synthétiques (French, Romanian summary) 19

VOINEA COCIU, Einfluss der elektrostatischen Ladung auf das Auftragen von Haftlösungen (German, Romanian summary) 41

MIȘLIM GRINDEA et DINU MARIN, La variation du coefficient de diffusion du colorant cationique pour une fibre acrylique à la suite des traitements hydrothermiques (Romanian, French summary) 51

OLIMPIA MARCHIȘ, Recherches sur les films d'encollage obtenus à partir de mélanges type amidon et synthétiques (Romanian, French summary) . 55

FLORIN VĂLU, OTILIA MÂLCOMETE and AURELIA NISTOR, The Dyeing of Synthetic Fibres under the Action of a High Frequency Electric Field (Romanian, English summary) 69

RITA ZEIDMAN et ELENA ILIESCU, L'utilisation des spectres en infrarouge à l'étude des traitements de désincroustage des fibres de cotton (Romanian, French summary) 81

TANIA FORST, ELENA ILIESCU et MIHAELA RADU, Étude comparatif de l'influence des agents tensio-actifs dans le processus de débouillissage alcalin des matériaux de cotton (Romanian, French summary) 85

Pp.

FLORIN VĂLU and AURELIA GRIGORIU, Researches on the Dyeing of Polypropylene Fibres in a High Frequency Electric Field (Romanian, English summary) 97

FILIP REICHER, Zur Kinematik des geschränkten Ladengetriebes der Schätzenwebmaschine (German, Romanian summary) 105

MIRCEA MATEESCU, L'action différentielle des aiguilles des métiers a tricoter à un seul niveau par des cames constituées de plusieurs sections (Romanian, Russian summary) 111

D. LIUȚE, Über die Berechnung des Axialvorschube der Bänder bei der Konusschärmaschine (Romanian, German summary) 125

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XVIII (XXII), вып. 1—4 1973

Секция VII

ТЕКСТИЛЬ. КОЖЕВНИЧЕСТВО

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МИШЛИМ ГРИНДЯ и АУРЕЛИЯ ГРИГОРИУ, Влияние природы анионных групп на реакции полиакрилонитрильных волокон катионными красителями (рум., рез. франц.) 9

ОЛИМПИЯ МАРКИШ, О реалогии шлихт полученных на основе крахмала в смеси с синтетическими клеями (франц., рез. рум.) 19

ВОЙНЯ КОЧЮ, Влияние электростатической зарядки на нанесение прилипающих растворов (нем., рез. рум.) 41

МИШЛИМ ГРИНДЯ и ДИНУ МАРИН, Изменение диффузионного коэфициента катионного красителя при крашении Акрилового волокна, как следствие предварительных гидротермических обхождении (рум., рез. франц.) 51

ОЛИМПИЯ МАРКИШ, Исследования пленок из шлихт полученных на основе крахмала в смеси с синтетическими клеями (рум., рез. франц.) 55

ФЛОРИН ВЭЛУ, ОТИЛИЯ МЫЛКОМЕТЕ и АУРЕЛИЯ НИСТОР Крашение синтетических волокон в электрическом поле высокой частоты (рум., рез. англ.) 69

РИТА ЗЕЙДМАН и ЕЛЕНА ИЛИЕСКУ, Пользование спектров инфракрасных лучей в исследовании очистки волокон хлопка (рум., рез. франц.) 81

ТАНЯ ФОРСТ, ЕЛЕНА ИЛИЕСКУ и МИХАЕЛА РАДУ, Сравнительное исследование влияния тенсид в процессе шелогного кипения хлопковых материалов (рум., рез. франц.) 85

ФЛОРИН ВЭЛУ и АУРЕЛИЯ ГРИГОРИУ, Исследования на крашение полипропиленных волокон в электрическом поле высокой частоты (рум., рез. англ.) 97

Стр.

ФИЛИП РЕЙХЕР, К кинематике дезаксиального батанного механизма ткацкого станка (нем., рез. рум.) 105

МИРЧЯ МАТЕЕСКУ, Дифференцированный привод на один уровень петлеобразующих органов для трикотажных машин при клинах состоящих из многих разрезов (рум., рез. русск.) 111

Д. ЛИУЦЕ, К вопросу расчета аксиального перемещения ленты в процессе ленточной сновки (рум., рез. нем.) 125

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—4, 1973
Secția VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 667.212

INFLUENȚA NATURII GRUPELOR ANIONICE ASUPRA REACȚIEI COLORANT CATIONIC-FIBRĂ POLIACRILONITRILICĂ

DE

MIȘLIM GRINDEA și AURELIA GRIGORIU

1. Introducere

Sistemul tinctorial fibră poliacrilonitrilică-coloranți cationici face parte din grupa sistemelor ionice cu ioni de semn contrar, ionul macromolecular-anion, colorantul-cation.

Pentru a caracteriza din punct de vedere tinctorial fibrele poliacrilonitrilice, trebuie luate în considerație două aspecte: structura chimică și structura supramoleculară [1].

Prezența simultană în structura polimerilor de bază, a grupelor nitrilice ($-C\equiv N$) și a grupelor acide slabe ($-COOH$) sau tari ($-SO_3H$ sau $-OSO_3H$) conferă fibrelor pe de o parte însușiri de solvent atît pentru coloranții bazici cît și pentru cei de dispersie dar și proprietăți de schimbători de ioni pentru coloranții bazici.

Echilibrul coloranților cationici pe fibre acrilice a fost frecvent studiat în literatură. Astfel J. F. L a u c i u s și colab. pun în evidență atingerea saturației de către fibra Orlon 42 (Du Pont) [2], iar T. V o g e l și colab. [3] au obținut pentru aceeași fibră izoterme tip Langmuir:

$$[C]_f = \frac{K_L S [C]_s}{1 + K_L [C]_s}, \tag{1}$$

în care $[C]_f$ reprezintă concentrația colorantului în fibră; $[C]_s$ — concentrația colorantului în flotă; S — valoarea de saturație a fibrei; K_L — constanta de echilibru Langmuir.

Alți autori au arătat că există o concordanță aproximativă între cantitatea de colorant adsorbit și anionicitatea fibrei [4], [5]. Din analiza alurei izotermelor de adsorbție a coloranților bazici pe fibra Dralon (Bayer) s-a tras concluzia că adsorbția decurge simultan prin două mecanisme diferite (descrise de ecuațiile Freundlich și Langmuir), ecuația conținînd doi termeni: primul care reprezintă saturarea, iar cel de-al doilea — dizolvarea în fibră:

$$[C]_f = \frac{S [C]_s}{\beta + [C]_s} + \alpha [C]_s . \tag{2}$$

Semnificația notațiilor este aceeași ca în ecuația (1), α, β fiind constante.

Fundamentarea mecanismului ionic, de formare de perechi de ioni, cation, colorant-anion fibră a fost făcută de lucrările lui D. B a l m f o r t h [6], H. S a n d [7], S. R o s e n b a u m [8], care au obținut relații liniare pentru izotermele de adsorbție Langmuir (1), în coordonate

$$\frac{[C]_f}{[C]_s} = F([C]_f) \quad \text{și} \quad \frac{S}{[C]_f} = F([C[_s).$$

T. V o g e l [3] a arătat concordanţa între conţinutul de sulf al fibrei Orlon 42 (Du Pont) şi adsorbţia maximă de colorant calculată din curba Langmuir şi a tras concluzia că locurile de vopsire sînt grupele sulfat sau sulfonice de la capătul lanţurilor polimere sau fixate pe lanţ în timp ce W. R. R e m i n g t o n şi colab. [9] au arătat că grupele acide terminale au fost introduse în timpul polimerizării din sistemul redox persulfat de potasiu—bisulfit de sodiu sau pirosulfit de sodiu [10] şi rămîn ca grupe terminale protonizate ($-SO_3H$ sau $-OSO_3H$) sau salifiate cu sodiu sau potasiu.

Deci, fibrele poliacrilonitrilice reacţionează în timpul vopsirii ca un schimbător de ioni, după reacţia:

$$FA{-}Cat^+ + Col^+X^- \rightarrow FA{-}Col^+ + Cat^+X^-,$$

în care: F — catena macromoleculei; A^- — grupări anionice terminale ($-SO_3^-$; $-OSO_3^-$); Cat^+ — cationi: H^+, Na^+, K^+; Col^+ — cationul colorantului; X^- — anionul colorantului.

Prin metoda spectroscopică diferenţială IR [11], [12] şi folosirea sulfului radioactiv ca activator şi catalizator în polimerizare [10] s-a stabilit prezenţa grupelor terminale sulfat şi sulfonice.

Alţi cercetători [13]...[15] au considerat că adsorbţia de colorant cationic în exces faţă de grupele terminale acide corespunde mecanismului de repartiţie simplă, dizolvare în fibră, iar H. S a n d [16] a arătat că valoarea afinităţii la vopsirea Orlonului 42 (Du Pont) cu coloranţi cationici este mai mare decît cea corespunzătoare numai legăturii ionice şi a presupus de asemenea existenţa celui de al doilea mecanism.

Natura grupelor acide (tari sau slabe) influenţează adsorbţia la echilibru a coloranţilor cationici în funcţie de pH.

Cu creşterea pH-ului, adsorbţia de colorant creşte, mai pronunţat la fibrele cu grupe acide slabe. Această comportare se explică prin faptul că disocierea grupelor slab acide este influenţată de variaţia pH-ului, în timp ce ionizarea grupelor acide tari nu este afectată de variaţia acestuia [6].

Efecte similare se observă şi în cinetica procesului, creşterea vitezei de vopsire, cu creşterea pH-ului, este mult mai pronunţată la fibre cu grupe acide slabe decît la cele cu grupe acide tari [17].

Pe de altă parte W. B e c k m a n n şi O. G l e n z au presupus că valoarea de saturaţie a fibrelor poliacrilonitrilice variază cu temperatura [4], ipoteză susţinută de asemenea de S. R o s e n b a u m [8] şi P. G e r a r d [18] dar fără a se face precizări sau studii sistematice.

Lucrarea de faţă prezintă studiul unor fibre acrilice experimentale sau din fabricaţia curentă sub următoarele aspecte:

1° echilibrul tinctorial al sistemului fibră poliacrilonitrilică—coloranţi cationici;

2° influenţa temperaturii asupra anionicităţii fibrelor acrilice slab şi puternic acide;

3° influenţa naturii grupelor acide asupra anionicităţii stabilite pe cale tinctorială;

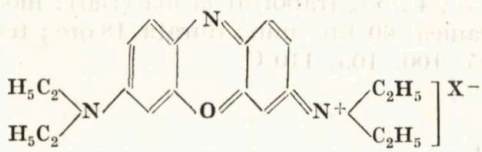
4° influenţa pH-ului asupra echilibrului şi cineticii reacţiei fibră poliacrilonitrilică — coloranţi cationici.

2. Rezultatele cercetării

2.1. Echilibrul tinctorial al sistemului fibră poliacrilonitrilică-coloranţi cationici

Materiale folosite. Fibre acrilice din fabricaţia curentă cu următoarele caracteristici fizico-mecanice: fineţea 3, 2 den; sarcina la rupere 3, 4; g/den, alungire 47,7 %; repriza 2,68 %.

Colorant cationic cu structură oxazinică, obținut prin purificarea colorantului tehnic Astrazon Albastru BG (CI Albastru bazic 3) după o metodă originală [19]



Condițiile de lucru. Cantitatea de material, 1 g; concentrația colorantului, 5% (raportată la material); modulul băii, 1 : 100; temperatura de tratare, 100°C; pH-ul băii, 4,5; agitare mecanică, 60 ture/min; durata, 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 10; 12; 14; 16; 18; 20 ore.

După vopsire fibrele au fost filtrate și spălate riguros pînă la obținerea de ape de spălare incolore. Filtratul și apele de spălare se diluează la un volum convenabil pentru analiza colorimetrică care s-a realizat cu un fotocolorimetru **FKM-11.**

Pentru a determina concentrația colorantului în fibră, se dizolvă mostrele vopsite în dimetilformamidă și apoi se colorimetrează folosind ca lichid de referință dimetilformamida.

Rezultatele obținute se folosesc la trasarea graficului $[C]_f = F(t)$ (fig. 1).

2.2. Influența temperaturii asupra anionicității fibrelor acrilice slab și puternic acide

Acest studiu a fost efectuat cu același colorant folosind două tipuri de fibre acrilice: cu grupe acide tari (sulfonice sau sulfat) și cu grupe acide

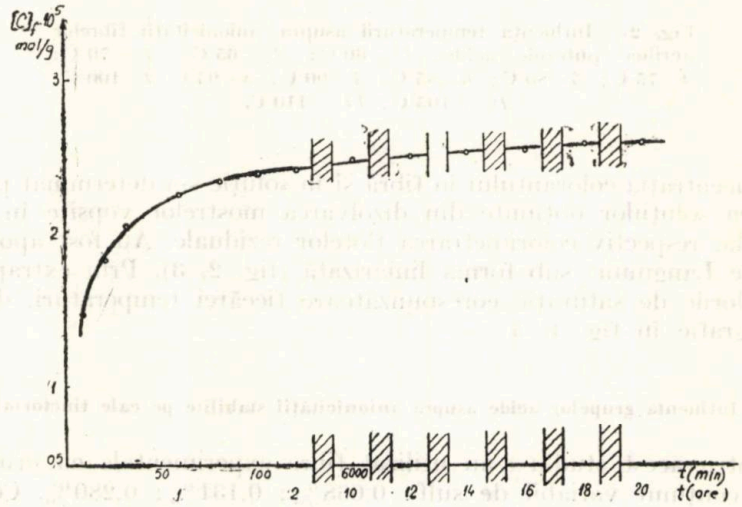


Fig. 1. — Atingerea echilibrului tinctorial.

slabe (carboxilice), din fabricaţia curentă, respectiv tip Courtelle (Ltd. Courtaulds).

Condiţiile de lucru. Cantitatea de material, 1 g; concentraţia colorantului, 0,5; 1; 2; 3; 4; 5% (raportat la material); modulul, 1 : 100; pH-ul, 4,5; agitare mecanică, 60 ture/min; durata, 18 ore; temperatura, 60, 65, 70 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110°C.

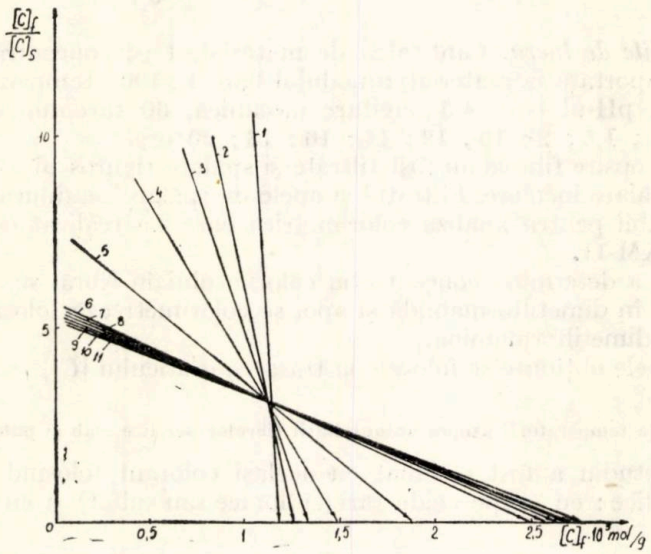


Fig. 2 — Influenţa temperaturii asupra anionicităţii fibrelor acrilice puternic acide: *1* — 60°C; *2* — 65°C; *3* — 70°C; *4* — 75°C; *5* — 80°C; *6* — 85°C; *7* — 90°C; *8* — 95°C; *9* — 100°C; *10* — 105°C; *11* — 110°C.

Concentraţia colorantului în fibră şi în soluţie s-a determinat prin colorimetrarea soluţiilor obţinute din dizolvarea mostrelor vopsite în dimetilformamidă, respectiv colorimetrarea flotelor reziduale. Au fost apoi trasate izotermele Langmuir sub formă liniarizată (fig. 2, 3). Prin extrapolare se obţin valorile de saturaţie corespunzătoare fiecărei temperaturi, date prezentate grafic în fig. 4, 5.

2.3. Influenţa grupelor acide asupra anionicităţii stabilite pe cale tinctorială

Pentru acest studiu s-au utilizat fibre experimentale cu grupe acide tari, cu conţinut variabil de sulf: 0,068%; 0,131%; 0,280%. Colorantul folosit este acelaşi ca la §§ **2.1** şi **2.2.**

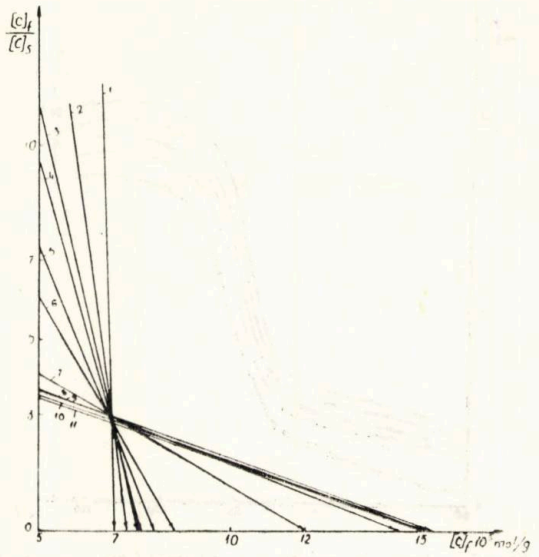


Fig. 3. — Influenţa temperaturii asupra anionicităţii fibrelor acrilice slab acide: *1* — 60°C; *2* — 65°C; *3* — 70°C; *4* — 75°C; *5* — 80°C; *6* — 85°C; *7* — 90°C; *8* — 95°C; *9* — 100°C; *10* — 105°C; *11* — 110°C.

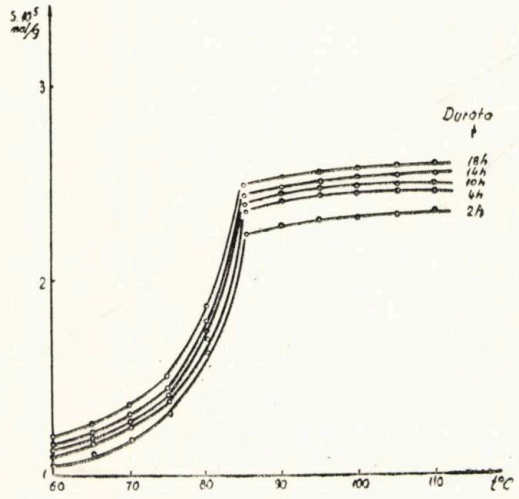


Fig. 4. — Variaţia valorii de saturaţie cu temperatura la fibre acrilice cu grupe acide tari.

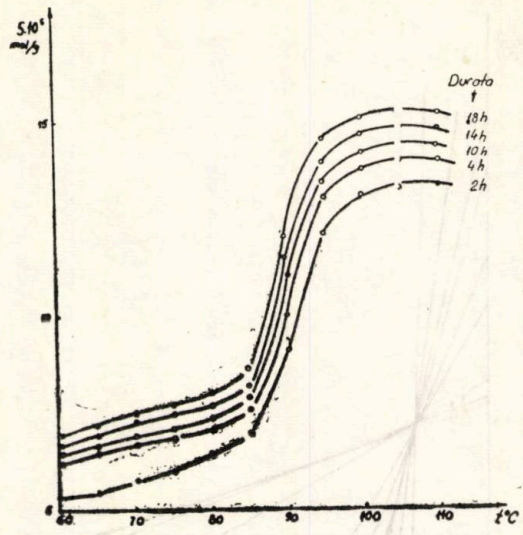


Fig. 5. — Variaţia valorii de saturaţie cu temperatura la fibre acrilice cu grupe acide slabe.

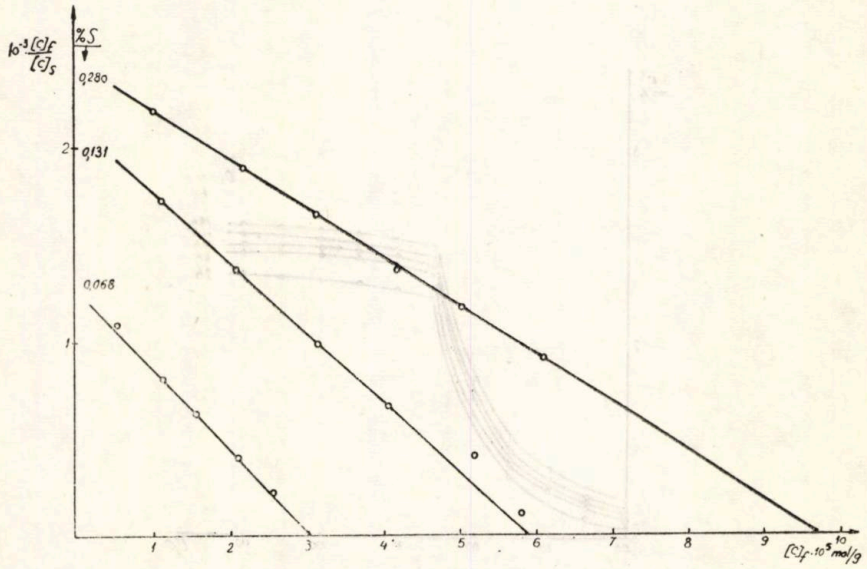


Fig. 6. — Influenţa conţinutului de grupe acide asupra anionicităţii stabilite pe cale tinctorială.

Condițiile de lucru. Polimer sau fibră, 1 g; concentrația colorantului (raportat la material, 0,5; 1; 2; 3; 4; 5%; modulul băii, 1 : 100; pH-ul, 4,5; agitare mecanică, 60 ture/min; temperatura, 100°C; durata, 18 ore.

Concentrațiile colorantului în soluție și în fibră determinate ca mai sus folosesc la trasarea izotermelor Langmuir liniarizate (fig. 6).

2.4. Influența pH-ului asupra echilibrului și cineticii reacției fibră poliacrilonitrilică-coloranți cationici

S-au folosit fibre acrilice din fabricația curentă cu grupe acide tari și o fibră comercială (Courtelle — Ltd. Courtaulds), cu grupe acide slabe. Vopsirile au fost efectuate cu același colorant.

Condițiile de lucru. Cantitatea de material, 1 g; concentrația colorantului (raportat la material), 5%; modulul, 1 : 100; temperatura, 100°C; agitare mecanică, 60 ture/min; durata, 18 ore; pH-ul, 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10.

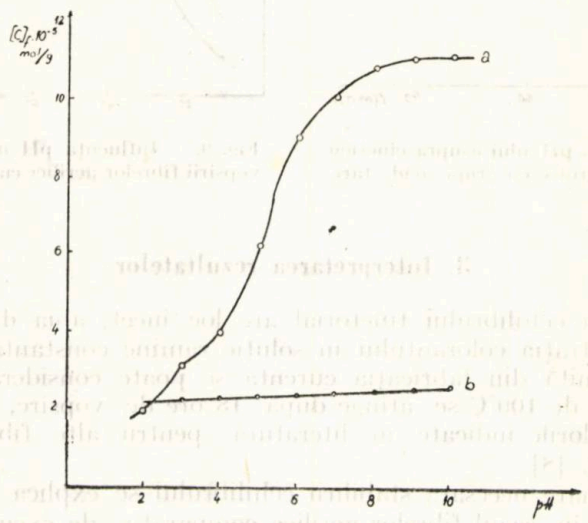


Fig. 7.— Influența pH-ului asupra echilibrului tinctorial la fibre acrilice: *a* — cu grupe acide slabe (carboxilice); *b* — cu grupe acide tari (sulfonice).

Concentrațiile colorantului în fibră s-au obținut prin metoda colorimetrică. Graficele din fig. 7 arată variația epuizării colorantului cu pH-ul.

Pentru studiul cinetic al reacției se efectuează vopsiri cu același colorant pe cele două tipuri de fibre în următoarele condiții: cantitatea de material, 1 g; concentrația colorantului (raportată la material), 5%; modulul,

1 : 100 ; temperatura, 100°C ; agitare mecanică, 60 ture/min ; pH-ul, 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; durata, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 min.

Graficele din fig. 8, 9 reprezintă variaţia epuizării procentuale a colorantului în funcţie de timp şi pH.

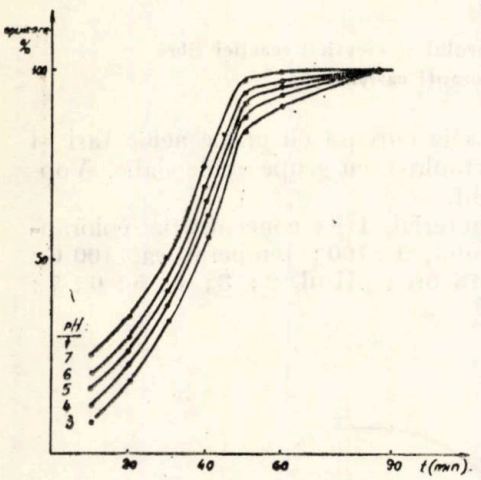


Fig. 8. — Influenţa pH-ului asupra cineticii vopsirii fibrelor acrilice cu grupe acide tari.

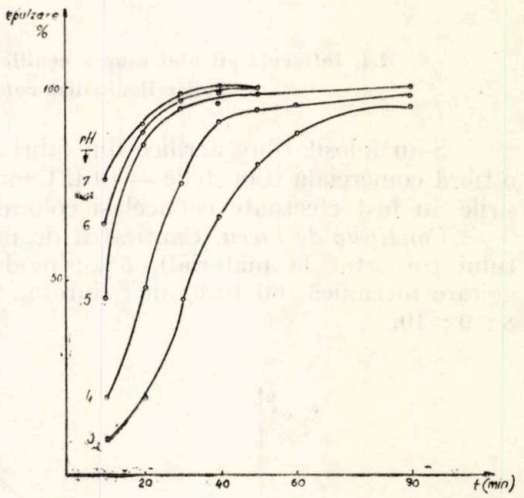


Fig. 9. — Influenţa pH-ului asupra cineticii vopsirii fibrelor acrilice cu grupe acide slabe.

3. Interpretarea rezultatelor

Instalarea echilibrului tinctorial are loc încet, abia după 20 ore de vopsire concentraţia colorantului în soluţie rămîne constantă (fig. 1). Deci la fibra provenită din fabricaţia curentă se poate considera că echilibrul la temperatura de 100°C se atinge după 18 ore de vopsire, rezultate comparabile cu valorile indicate în literatură, pentru alte fibre şi polimeri acrilici [4], [6], [8].

Durata mare necesară stabilirii echilibrului se explică prin diferenţa $T - T_g$ mică în cazul fibrelor acrilice comparativ, de exemplu, cu fibrele celulozice unde diferenţa $T - T_g$ este mare. T este temperatura de vopsire iar T_g este temperatura de tranziţie de ordinul II al fibrei, cuprinsă între 78...83°C pentru fibrele acrilice studiate (determinată prin A.T.D.) şi între 25...30°C pentru fibrele celulozice [20].

Graficele din fig. 4, 5 arată variaţia valorii de saturaţie cu temperatura, bruscă în intervalul 75...80°C pentru fibrele cu grupe acide tari şi în intervalul 85...95°C, pentru fibrele cu grupe acide slabe. Valori de saturaţie *practic interesante* apar la temperaturi mai mari de 75°C pentru fibrele cu grupe acide tari şi la temperaturi mai mari de 85°C pentru fibrele cu grupe acide

slabe. Pentru temperaturi cuprinse între 85...110°C și respectiv 95...110°C este puțin crescătoare. Variațiile valorii de saturație cu temperatura au fost puțin considerate în literatură în acest fel explicîndu-se și valorile diferite indicate de diferiți cercetători pentru aceleași fibre.

Variația valorii de saturație cu temperatura poate fi explicată prin creșterea gradului de ionizare a coloranților precum și a grupelor acide din fibră cu temperatura dar și prin creșterea permeabilității fibrei pentru coloranți (atingerea temperaturii de tranziție de ordinul II a polimerului).

Cel de al doilea aspect s-a verificat prin determinarea temperaturilor de tranziție de ordinul II pentru cele două tipuri de fibre (A.T.D.) : fibra cu grupe acide tari, 78...83°C ; fibra cu grupe acide slabe, 87...93°C.

Ținînd seama de cele arătate mai sus se poate defini corect valoarea de saturație, ca un indice ce caracterizează fibra, pentru o temperatură care depășește temperatura de tranziție de ordinul II (pentru practica industrială 100°C) și la atingerea echilibrului. La temperaturi inferioare celei de fierbere și la durate mai mici decît cea necesară atingerii echilibrului se poate considera o valoare de saturație aparentă, deoarece în cazul acesta numai un număr definit de grupe acide ale fibrei sînt capabile să disocieze. Acest fapt reiese din curbele trasate pentru aceeași temperatură — 100°C — dar pentru durate mai mici decît cea de echilibru (fig. 4, 5).

Curbele din fig. 6 arată faptul că valoarea de saturație la polimerii experimentali cu grupe acide tari, crește cu creșterea conținutului de sulf, existînd o bună concordanță între valorile de saturație calculate din conținutul de sulf al fibrei și cele determinate prin extrapolarea curbelor Langmuir liniarizate. Tabelul 1 redă aceste valori.

Tabelul 1

Fibra	Conținutul de S, %	Valoarea de saturație calculată din %S	Valoarea de saturație determinată din extrapolar
I	0,068	$2{,}13\ 10^{-5}$	$3{,}0\ 10^{-5}$
II	0,131	$4{,}10\ 10^{-5}$	$5{,}82\ 10^{-5}$
III	0,280	$8{,}75\ 10^{-5}$	$9{,}55\ 10^{-5}$

Diferențele mici între valorile de saturație calculate și cele determinate prin extrapolarea curbelor experimentale pot fi puse pe seama mecanismului de repartiție simplă, dizolvare în fibră a colorantului.

Graficele din fig. 7, 8, 9, pun în evidență faptul că echilibrul și mersul cinetic al reacției fibră poliacrilonitrilică-coloranți cationici sînt influențate de variația pH-ului. Astfel la pH scăzut are loc adsorbția colorantului la grupe acide tari deci creșterea concentrației ionilor de hidrogen (scăderea pH-ului) reduce adsorbția de colorant pentru ambele tipuri de fibră, mai accentuat pentru fibra cu grupe acide slabe.

Studiul cinetic arată de asemenea o creştere a vitezei de vopsire cu creşterea pH-ului, creştere mai accentuată pentru fibra cu grupe acide slabe.

Această comportare poate fi explicată prin creşterea importantă a gradului de ionizare a grupelor acide slabe cu creşterea pH-ului de vopsire.

Primită la 16 aprilie 1973

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Grindea M., Hanganu A., *Introducere în tehnologia tinctorială a fibrelor sintetice* Centrul de doc. şi publ. tehn. a M.I.U., Buc., 1972.
2. Laucius J. F. e. a., Amer. Dyes. Rep., *44*, 362 (1955).
3. Vogel T. e. a., Amer. Dyes. Rep., *47*, 581 (1958).
4. Beckmann W., Glenz O., Mell. Textilber., *38*, 297–301, 783–787, 1152 (1957).
5. Beckmann W., Jour. Soc. Dyer. Colour., *77*, 616 (1961).
6. Balmforth D., Jour. Soc. Dyer. Col., *80*, 577–583 (1964).
7. Sand H., Koll. Zeit., *218*, 124–128 (1967).
8. Rosenbaum S., Text. Res. Jour., *33*, 899–909 (1963).
9. Remington W. R. e. a., Text. Res. Jour., *27*, 177 (1957).
10. Tsuda J., J. Appl. Polym. Sci., *5*, 104 (1961).
11. Matsubara I., Bull. Chem. Soc. Japan., *33*, 1624 (1960).
12. Yamadera R., J. Polym. Sci., *50*, S4, 830 (1961).
13. Feichtmayr F., e. a., Jour. Soc. Dyer. Col., *77*, 626 (1961).
14. Морыганов И. С., Техн. текст. пром., *22*, 114 (1962).
15. Takahashi e. a., Text. Res. Jour., *34*, 87 (1964).
16. Sand H., Koll. Zeit., *218*, 30–40 (1967).
17. Cegarra J., Jour. Soc. Dyer. Col., *87*, 149–155 (1971).
18. Gerard P., Rayonn. Fibr. Synth., *19*, 219 (1963).
19. Nistor A., Ind. Text., *6*, 386 (1972).
20. Grindea M., *Tehnologia vopsirii şi imprimării textilelor*. EDP, Buc., 1968.

L'INFLUENCE DE LA NATURE DES GROUPES ANIONIQUES SUR LA RÉACTION DES COLORANTS CATIONIQUES–FIBRES POLYACRYLONITRILIQUES

(Résumé)

Les auteurs présentent l'étude de quelques sortes de fibres acryliques en ce que concerne l'équilibre tinctorial, l'influence de la température sur l'anionicité des fibres avec des groupes terminales faibles et acides puissants, l'influence de la nature des groupes anioniques sur la valeur de saturation tinctoriale et l'influence du pH sur l'équilibre et la cinétique de réaction fibre acrylique–colorant cationique.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—4, 1973
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.D. 677.023

ASPECTS RHÉOLOGIQUES DES COLLES D'ENCOLLAGE OBTENUES À PARTIR DES MÉLANGES TYPE AMIDON ET SYNTHÉTIQUES

PAR

OLIMPIA MARCHIŞ

0. Introduction

Ce sont les vitesses actuelles d'usinage des matériels textiles dans différentes phases technologiques, ainsi que l'extension de l'automatisation, qui réclament la connaissance des sollicitations réelles du matériel, l'approfondissement des phénomènes spécifiques et leur explication par voie analitique.

Pour la succession technologique l'encollage est fondamental parce qu'il détérmine des modifications essentielles des caractéristiques des filés, en influençant leur comportement au tissage et en conséquence, les indices quantitatifs et qualitatifs du tissage.

Les grands problèmes de ce domaine qui concentre une bonne partie de l'effort de recherche au niveau mondial, sont la manière de préetablir la capacité de tissage des fils encollés et la diminution de la consommation industrielle de l'amidon, pour diriger son emploi vers d'autres domaines.

Le présent ouvrage constitue une partie d'un ensemble qui se propose d'expliquer et d'exprimer analytiquement les phénomènes de base du processus d'encollage que l'on analyse sous ses aspects fondamentaux : la colle, le mode d'assemblage de celle-ci avec le support textile, les conséquences de l'encollage sur ce materiel textile et l'élaboration d'une méthode nécessaire à établir d'avance la capacité de tissage des chaînes encollées.

1. Hypothèses adoptées pour la définition du type rhéologique des colles étudiées

Les colles sont des dispersion de polymères à caractère pelliculogène. La capacité de former le film par autoadhésion ou adhésion est fonction de la nature des polymères, ainsi que de la viscosité de la dispersion determinant la vitesse du mouvement des macromolécules qui forment la structure réticulaire, lors de la diffusion.

La connaissance du comportement rhéologique des colles est essentielle parce qu'elle détermine la résistance des fils aux sollicitations correspondant à des vitesses accrues des outillages.

Le type rhéologique d'un fluide est défini en premier lieu par l'analyse de la courbe d'écoulement $\tau = f(\dot{\gamma})$.

Pour caractériser les types rhéologiques des fluides analysés, on a utilisé les élements préliminaires souivants :

a) la systématisation formulée par H. H. Skelland [5] pour les fluides non-newtoniens, à savoir: non-newtoniens dont la vitesse de cisaillement est fonction de la tension instantanée seulement, non-newtoniens dépendant du temps, auxquels la vitesse de cisaillement est fonction de la valeur de la force de cisaillement, la durée de l'application de celle-ci et éventuellement de la durée de l'intervale entre les applications successives de la tension de cisailement et enfin, fluides non-newtoniens viscoélastiques avec retrait partiel élastique, après la suppression de la tension de cisaillement;

b) l'analyse des caracteristiques structurales des composants de base des colles et l'observation de leur comportement pendant la dissolution dans l'eau et pendant la préparation des colles ;

c) on a utilisé encore de nombreuses déterminations fournies par les rhéoviscosimètres Hoeppler, Rhéotest et Rotovisko.

L'appartenance hypothétique à l'un des modèles rhéologiques a été établie à l'aide des données fournies par des experiences personnelles et de certaines indications bibliographiques [1]...[5].

Les éléments de base pour la définition du type rhéologique des colles ont été les suivantes :

a) La chaîne ramifiée de l'adhésif de base, l'amidon dont les composants l'amylose et l'amylopective ayant certaines particularités lors de la dissolution dans l'eau, a été considérée comme génératrice d'une viscosité de structure élevée, ainsi que de la tendance à la gélification.

b) Pendant les expériments sur les rhéoviscosimètres à cylindres coaxiaux, on a constaté à toutes les variantes des colles étudiées, la diminution de la viscosité apparente avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, comportement spécifique pour les non-newtoniens de type pséudoplastique.

Le comportement pséudoplastique est attribué à la décomposition des pelotes de substance macromoléculaire, ou au changement de forme sous l'action de la tension croissante.

c) La série de mesures éféctuées sur les rhéoviscosimètres Rhéotest ou Rotovisko à des vitesses croissantes, puis décroissantes, aux intervalles constants de temps, dans des conditions isothermiques, a mis en evidence la particularité de tyxotropie manifestée par l'augmentation et puis la diminution de la tension de cisaillement, pour la même valeur de la vitesse de cisailement.

Le mécanisme qui provoque la tyxotropie est analogue à celui de la pséudoplasticitée, mais à action plus lente, l'origine de ce comportement étant la structure réticulaire des macromolécules en dispersion. L'augmenta-

tion de la vitesse de cisaillement provoque la destruction continue du réseau par l'annulation des forces adhésives.

Tout en continuant la mensuration en sens invers à des vitesses décroissantes, on a observé une augmentation de la viscosité due à l'élasticité du réseau qui tend à se restructurer par rotation, diffusion ou retour elastique dans un interval de temps qui est en fonction de la vitesse d'orientation des chaînes macromoléculaires.

C'est la tyxotropie des colles à base d'amidon qui détermine des variations dans l'homogénéité de celle-ci et peut constituer une explication fondaméntale pour l'epuisement du bain d'encollage après un temps déterminé d'utilisation, épuisement qui est attribué par des technologues à la déposition de la colles sur les filés, en négligeant l'action mécanique des cylindres essoreurs qui produissent la tension de cisaillement.

En constatant ces comportements aux variantes étudiées, on a pu formuler l'hypothèse que les colles sont des fluides non-newtonniens, pseudoplastiques, présentant des particularités rhéologiques de tyxotropie et viscosité de structure, surtout pour les variantes à grande teneur en amidon.

2. Expérimentations

Les matériaux utilisés ont été les suivantes :

a) *Les composants de la colle* : on a employé comme polymère naturel la fécule, comme polymère synthétique le polyalcool vinylique (PAV) ayant le poids moléculaire de 120 000...135 000, partiellement hydrolysé et une teneur en groupes OH comprise entre 87...89% et enfin la polyacrylamide (PAA) avec un poids moléculaire de 700 000 et un degré d'hydrolise de 70%.

La substitution de l'amidon par adhésifs synthétiques a été réalisée en proportion de 0...100%, avec cote 10%, afin de pouvoir détecter les variantes optimes.

Les ingrédients pour les recettes etudiées ont été adoptés en concordance avec les deux types d'adhésifs.

Comme scindant pour l'amidon on a utilisé la cloramine T, qui agit par l'oxigène élibéré en milieu aqueux sur des groupes alcool de l'anneau ou sur les groupes aldéhydiques terminaux, en segmentant la chaîne.

Le suif a été utilisé comme émolient du film, la glycérine comme élément hygroscopique et plastifiant et l'alcool gras sulfaté comme plastifiant pour l'adhesif synthétique, spécialement pour la polyacrylamide. Les recettes utilisées se présentent dans les tableaux 1 et 2.

b) *Le materiel textile* a été le coton à une finesse nominale de 20 tex.

c) *L'encollage* a été realisé sur une installation de laboratoire avec séchoir à air chaud et capacité de 10 fils.

Afin de réaliser une étude rhéologique complexe y compris la tyxotropie, on a renoncé à l'utilisation du rhéoviscosimètre Hoeppler, auquel, suivant le principe constructif, on enlève l'echantillon après chaque mensuration. Les données obtenues sur rhéoviscosimètre à cylindres coaxiaux dans

Tableau 1

Les variantes de colles obtenues à partir de mélange type amidon et polyalcool vinylique

Variantes	Composants des recettes					
	Amidon	Cloramine	Suif	Glycérine	Alcool gras sulfaté	Vinarol PAV
I	58,80	0,05900	1,760	1,174	0	0
II	52,92	0,05290	1,584	1,156	2,25	9,408
III	47,04	0,04700	1,408	1,057	2,50	14,112
IV	41,16	0,04100	1,298	0,998	2,75	18,816
V	35,26	0,03530	1,050	0,940	3,00	23,520
VI	29,40	0,02940	0,880	0,882	3,25	28,220
VII	23,52	0,02350	0,704	0,820	3,50	32,920
VIII	17,64	0,01760	0,528	0,762	3,75	37,630
IX	11,76	0,01176	0,352	0,707	4,00	42,336
X	5,88	0,00588	0,176	0,650	4,25	47,010
XI	0	0	0	0,590	4,50	51,714

Tableau 2

Les variantes des colles à base de mélange type amidon et polyacrylamide

Variantes	Composants des recettes					
	Amidon	Cloramine	Suif	Glycérine	Alcool gras sulfaté	Polyacrilamide PAA
I	71,40	0,10710	4,2840	2,8560	0	0
II	64,26	0,09640	3,8556	2,5704	0,496	6,6
III	57,12	0,08570	3,4272	2,2848	0,990	13,2
IV	49,98	0,07497	2,9988	1,9992	1,485	19,8
V	42,84	0,06426	2,5724	1,7136	1,980	26,4
VI	35,70	0,05335	2,1420	1,4280	2,475	33,0
VII	28,56	0,04284	1,7136	1,1424	2,970	39,6
VIII	21,42	0,03213	1,2852	0,8568	3,460	46,2
IX	14,28	0,02142	0,8568	0,5712	3,960	52,8
X	7,14	0,01071	0,4284	0,2856	4,450	59,4
XI	0	0	0	0	4,950	66,0

des conditions d'augmentation de la vitesse de cisaillement, ont été utilisées pour tracer les rhéogrammes et les courbes de viscosité pour toutes les deux séries (fig. 1—2, 3—4 et 5—6). L'analyse de ces diagrammes a permis les observations suivantes :

1° les rhéogrammes sont courbes convexes vers l'axe de la tension de cisaillement :

2° correspondant à la diminution de la teneur en amidon la curbure, la pente et la valeur absolute de la tension de cisaillement indiquent une diminution continue, pour des valeurs constantes de la vitesse de cisaillement ;

3° l'aspect et les caractères des rhéogrammes indiquent un modèle pséudoplastique d'écoulement.

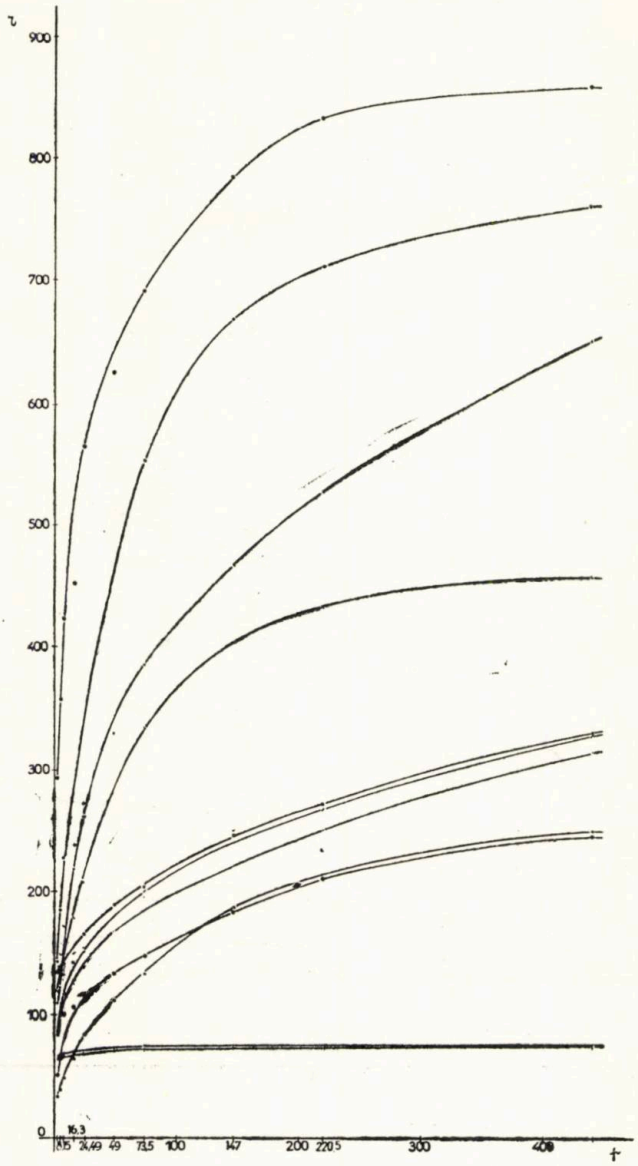


Fig. 1 — Les rhéogrammes des variantes A+PAV: —●— variante *I*; —+— variante *II*; —○— variante *III*; —╲— variante *IV*; —×— variante *V*; —/— variante *VI*; —●— variante *VII*; —○— variante *VIII*; —+— variante *IX*; —∨— variante *X*; —Ø— variante *XI*.

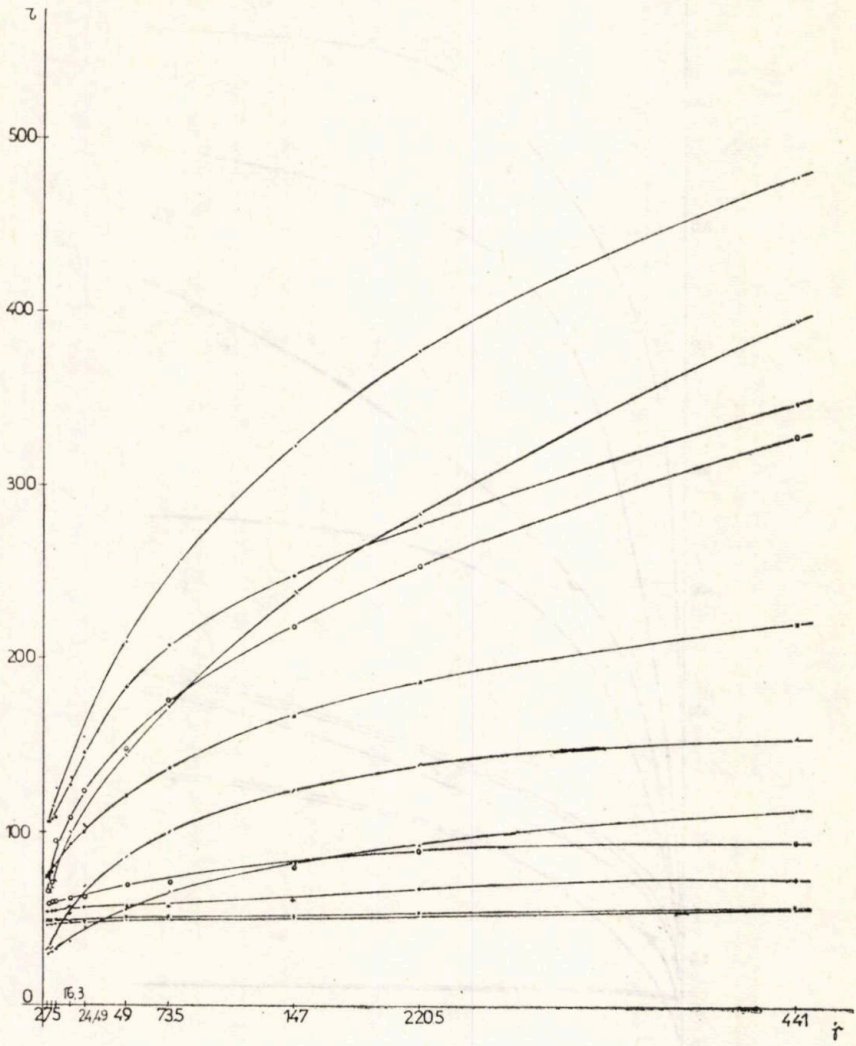


Fig. 2. — Les rhéogrammes des variantes A + PAA: — ● — variante *I*; — + — variante *II*; — ○ — variante *III*; — / — variante *IV*; — × — variante *V*; — / — variante *VI*; — ● — variante *VII*; — ○ — variante *VIII*; — + — variante *IX*; — ⋁ — variante *X*; — Ø — variante *XI*.

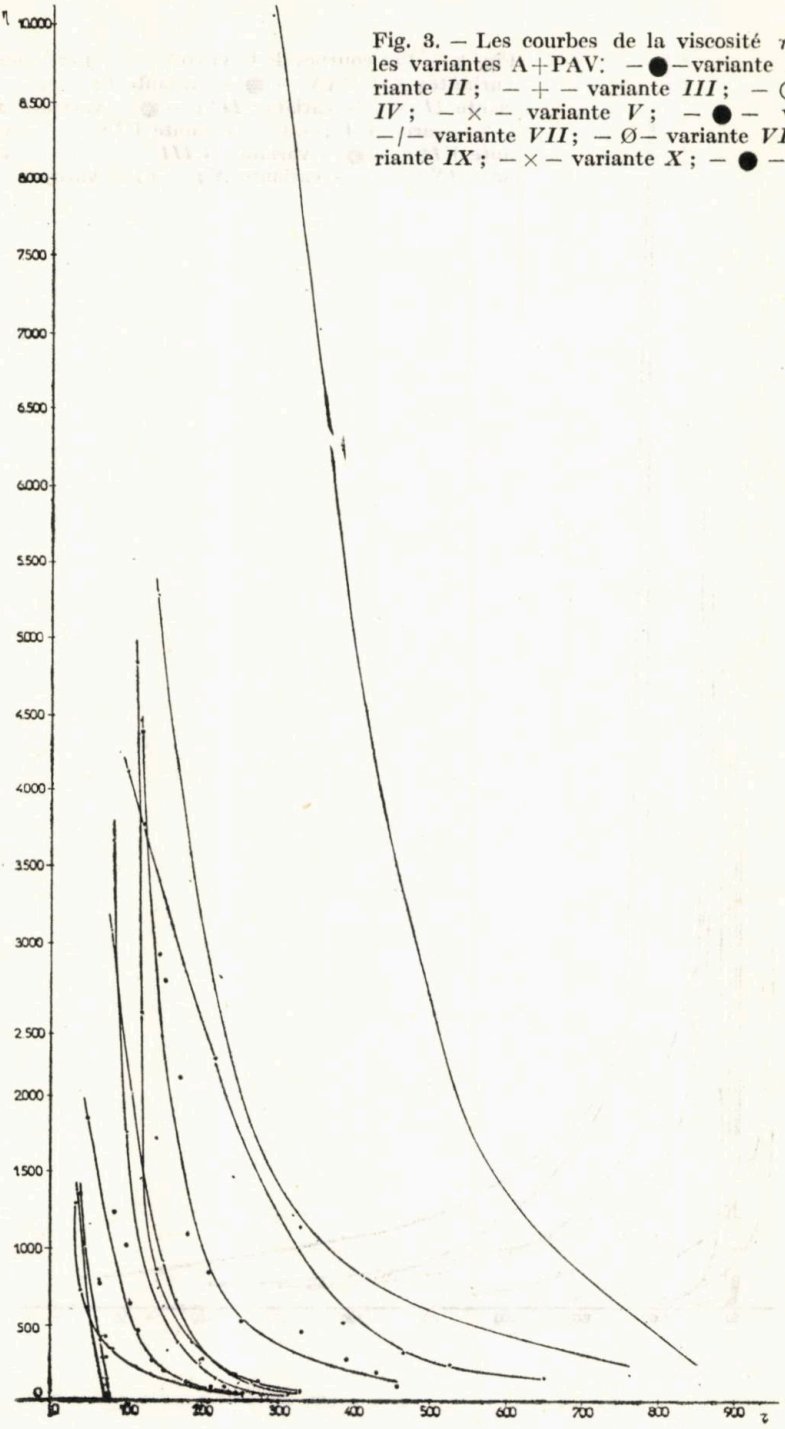


Fig. 3. — Les courbes de la viscosité $\eta_i = f(\tau)$ pour les variantes A+PAV: —●— variante *I*; —/— variante *II*; — + — variante *III*; — ○ — variante *IV*; — × — variante *V*; — ● — variante *VI*; —/— variante *VII*; — Ø — variante *VIII*; — + — variante *IX*; — × — variante *X*; — ● — variante *XI*

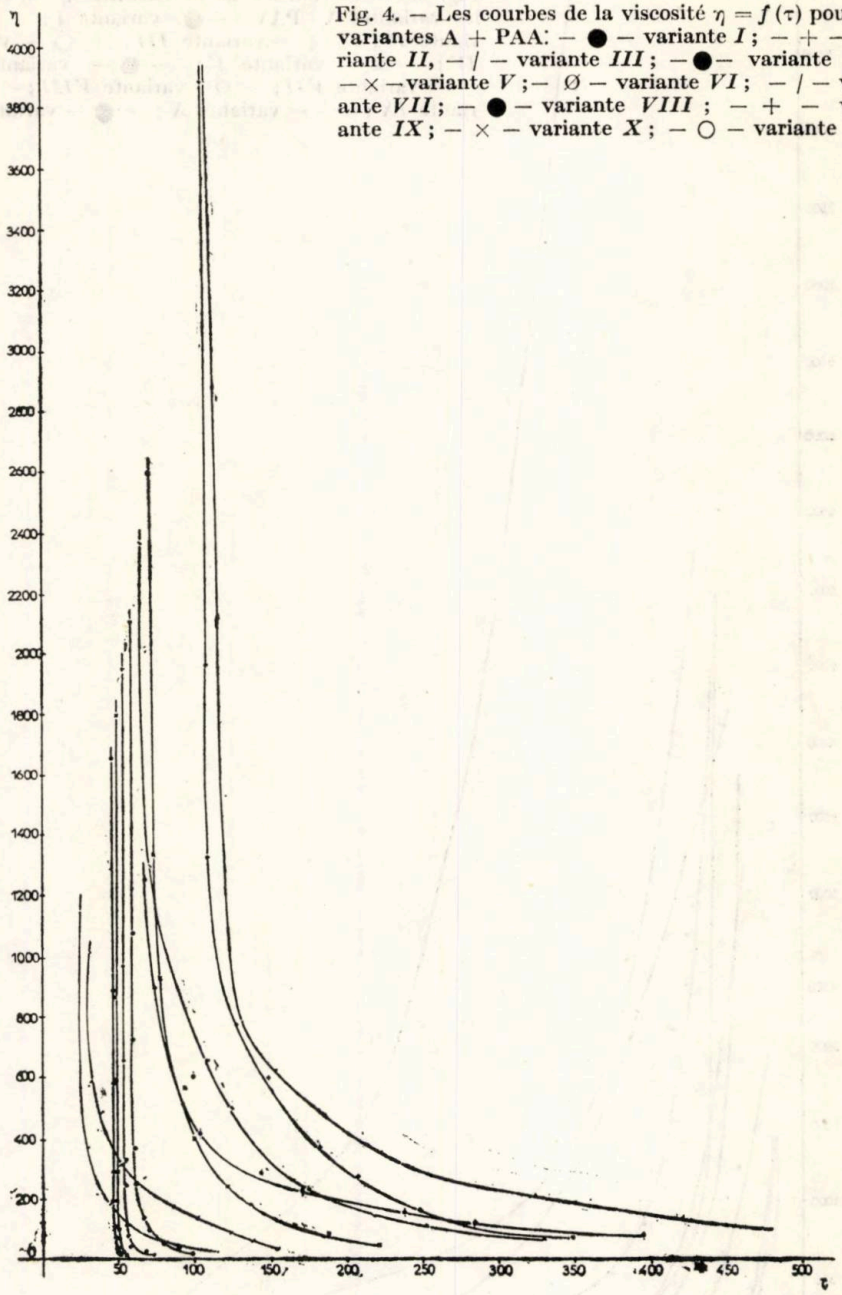


Fig. 4. — Les courbes de la viscosité $\eta = f(\tau)$ pour les variantes A + PAA: — ● — variante *I*; — + — variante *II*, — / — variante *III*; —●— variante *IV*; — × —variante *V*; — Ø — variante *VI*; — / — variante *VII*; — ● — variante *VIII*; — + — variante *IX*; — × — variante *X*; — ○ — variante *XI*.

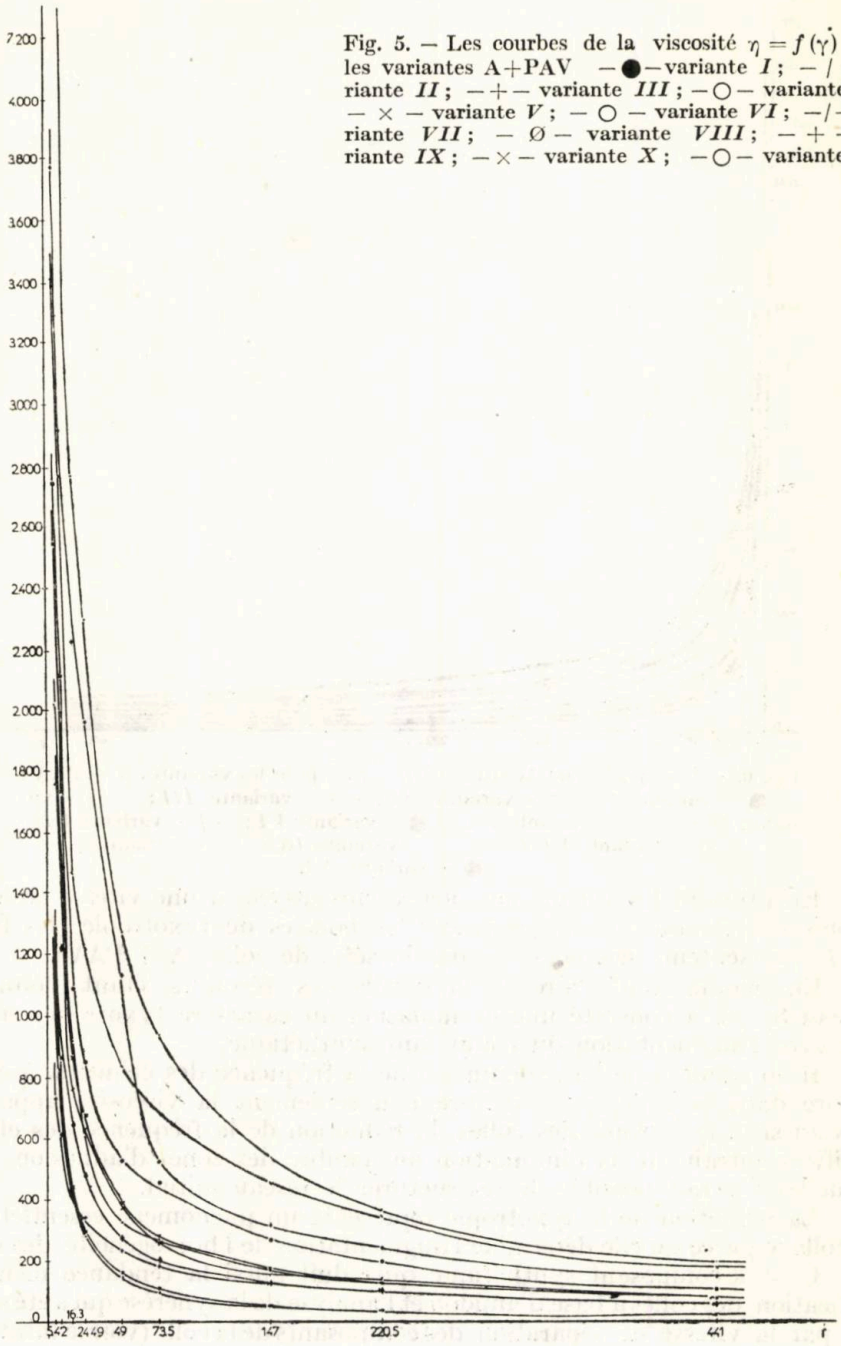


Fig. 5. — Les courbes de la viscosité $\eta = f(\dot{\gamma})$ pour les variantes A+PAV —●— variante *I*; —/— variante *II*; —+— variante *III*; —○— variante *IV*; — × — variante *V*; — ○ — variante *VI*; —/— variante *VII*; — Ø — variante *VIII*; — + — variante *IX*; —×— variante *X*; —○— variante *XI*.

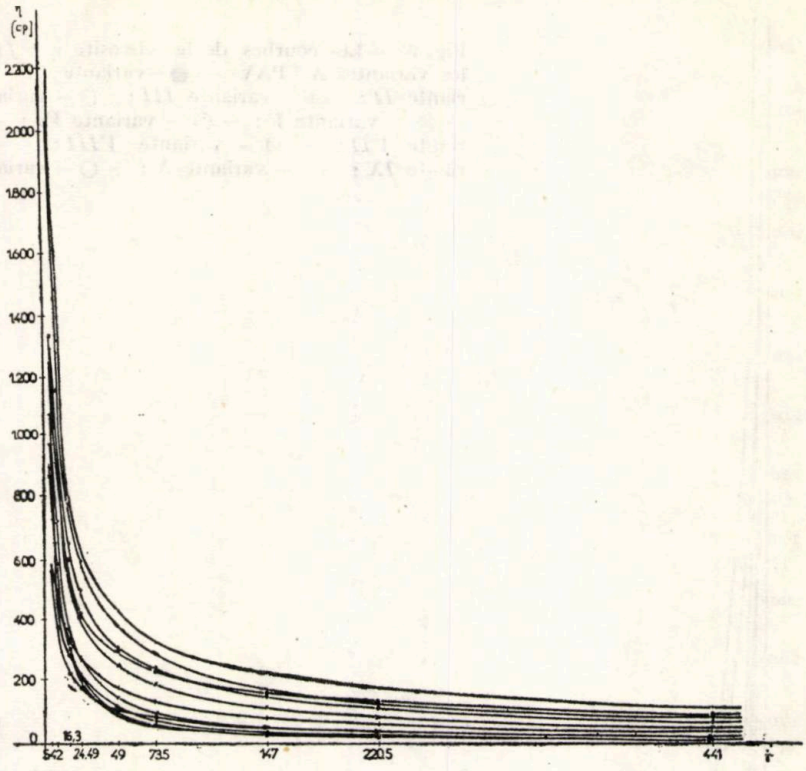


Fig. 6. — Les courbes de la viscosité $\eta = f(\dot{\gamma})$ pour les variantes A + PAA : — ● — variante *I* ; — / — variante *II* ; — × — variante *III* ; — ○ — variante *IV* ; — × — variante *V* ; — ● — variante *VI* ; — / — variante *VII* ; — Ø — variante *VIII* ; — + — variante *IX* ; — × — variante *X* : — ● — variante *XI*.

En utilisant les valeurs complètes, enregistrées à une vitesse croissante et puis décroissante, on a pu tracer les boucles de tyxotropie (les figures 7...17 représentent ces boucles pour la série de colles A + PAV).

En planimétrant l'aire de la boucle (les résultats étant donnés au tableau 3), on a constaté une diminuation du caractère tyxotrope, en rapport avec l'augmentation du composant synthétique.

Il en résulte que l'augmentation de la fréquence des éléments à chaîne lineaire dans la colle, peut réduire non seulement la viscosité apparente, mais aussi la tyxotropie des colles, la réduction de la frèquence des chaînes ramifiées entraînant la diminuation du nombre des zones d'adhésion, grace auquelles il serait possible de restructurer le réseau initial.

La réduction de la tyxotropie représente un phenomène essentiel pour l'encollage parce qu'elle détermine l'augmentation de l'homogénéite des colles.

C'est le composant synthétique qui réduit aussi la tendance même à la gélification des colles à base d'amidon et l'analyse de la synérèse qui a été appreciée par la vitesse de séparation des composants de la colle (voir le tableau 4),

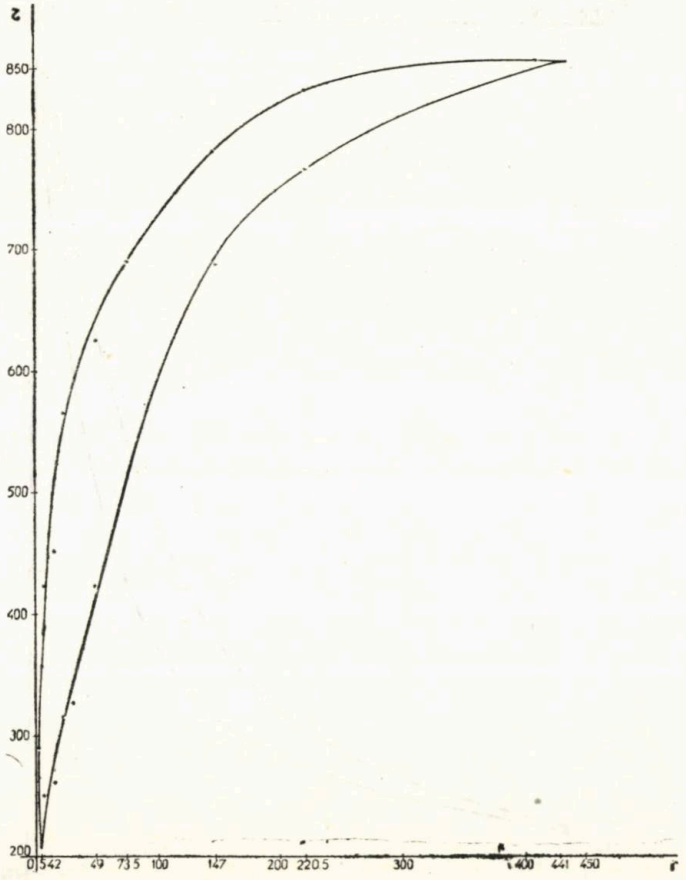


Fig. 7. — La boucle de la tyxotropie — variante *I* A + PAV.

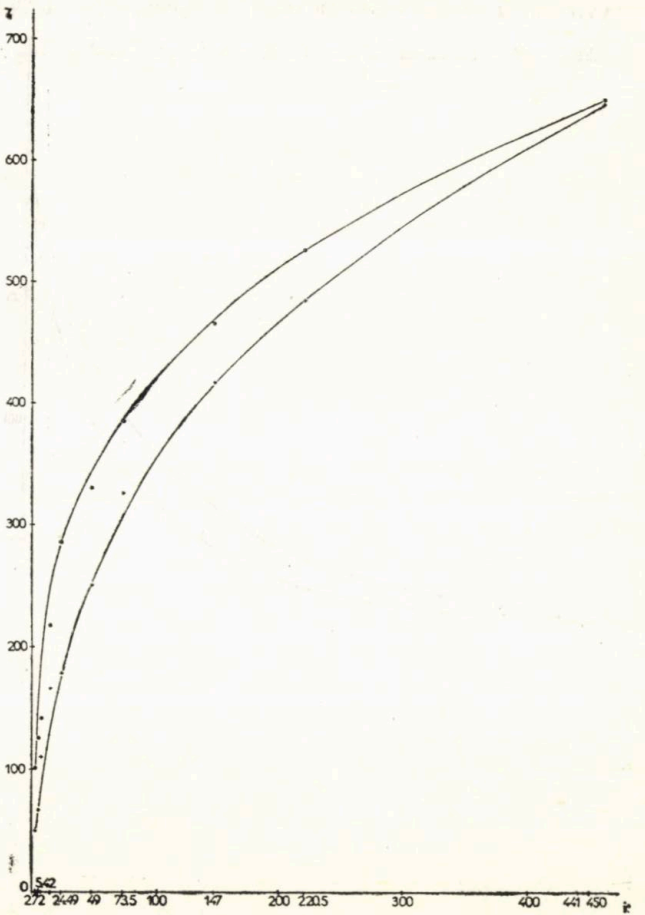


Fig. 8. — La boucle de la tyxotropie — variante *II* A+PAV.

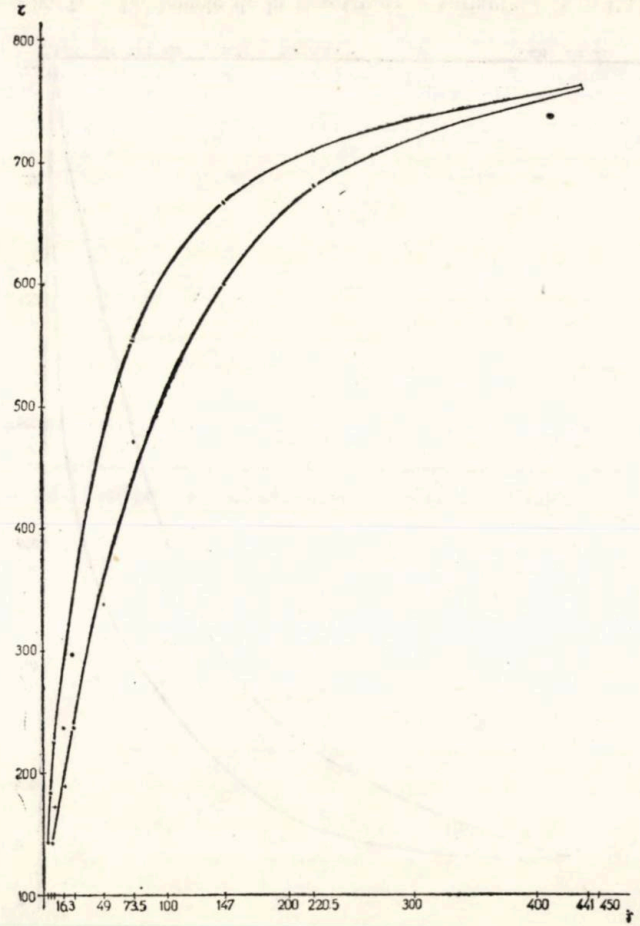


Fig. 9.—La boucle de la tyxotropie — variante *III* A + PAV.

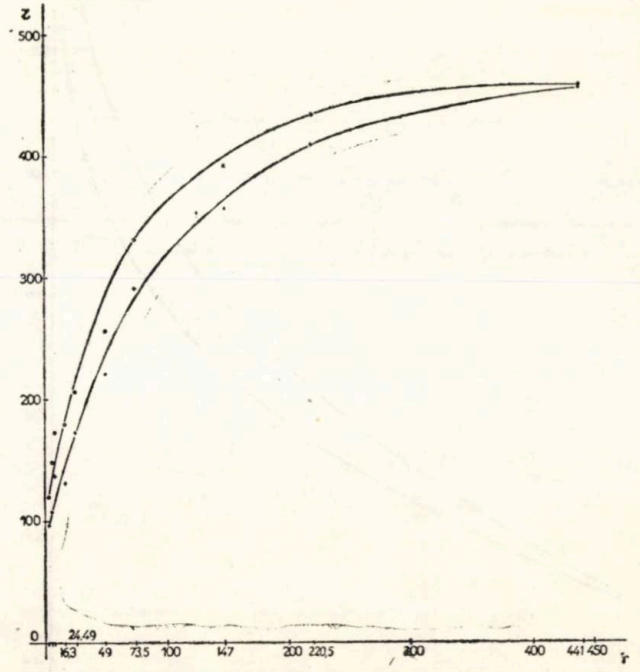


Fig. 10.—La boucle de la tyxotropie—variante *IV* A+PAV.

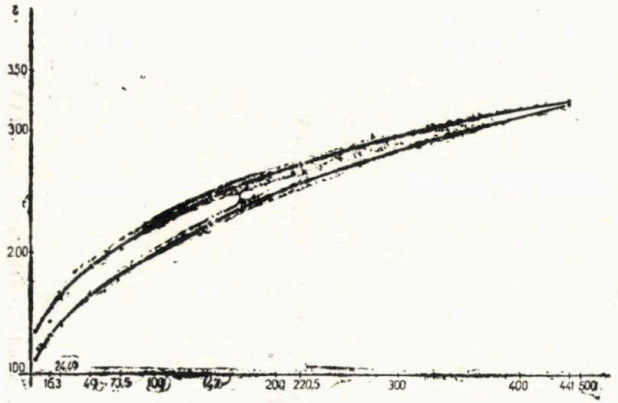


Fig. 11.—La boucle de la tyxotropie—variante *V* A+PAV.

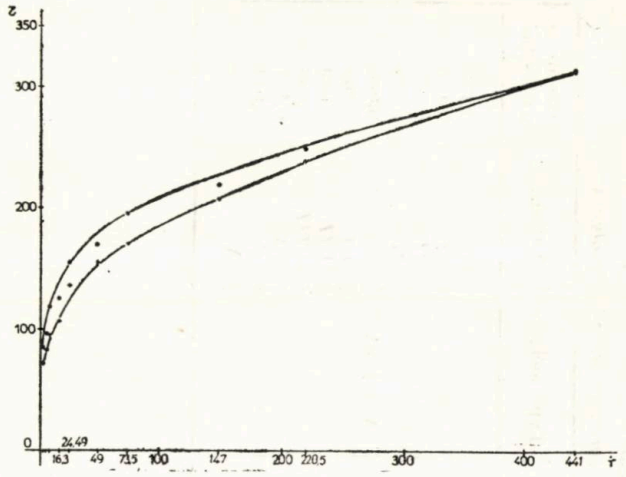


Fig. 12.—La boucle de la tyxotropie—variante *VI* A+PAV.

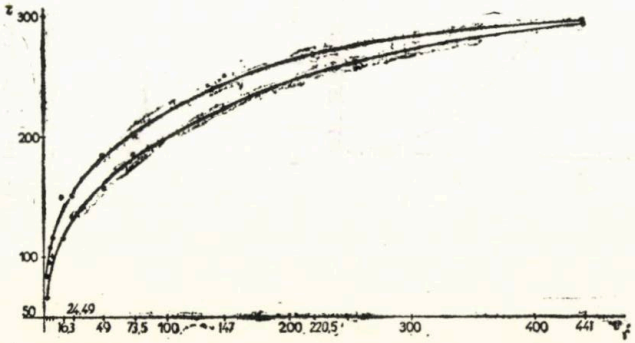


Fig. 13.—La boucle de la tyxotropie—variante *VII* A+PAV.

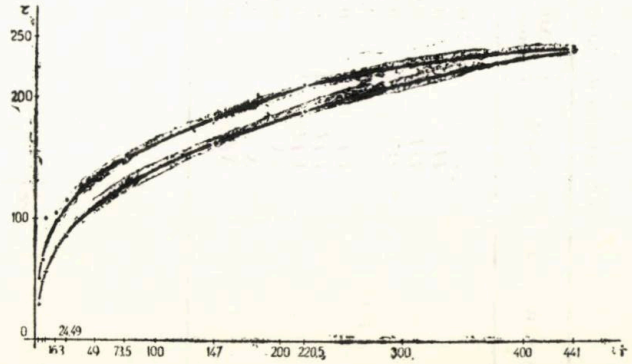


Fig. 14.—La boucle de la tyxotropie—variante *VIII* A+PAV.

Tableau 3

Les boucles de tyxotropie aux variantes des colles analysées

Type mélange	Variantes	Aire de la boucle (dm²)	Type mélange	Variantes	Aire de la boucle (dm²)
A + PAV	*I*	0,5850	A + PAA	*I*	0,177
	II	0,3560		*II*	0,157
	III	0,2800		*III*	0,137
	IV	0,1730		*IV*	0,089
	V	0,1120		*V*	0,066
	VI	0,1080		*VI*	0,064
	VII	0,1070		*VII*	0,039
	VIII	0,0755		*VIII*	0,033
	IX	0,0730		*IX*	0,177
	X	0,0060		*X*	0,014
	XI	0,0050		*XI*	0,004

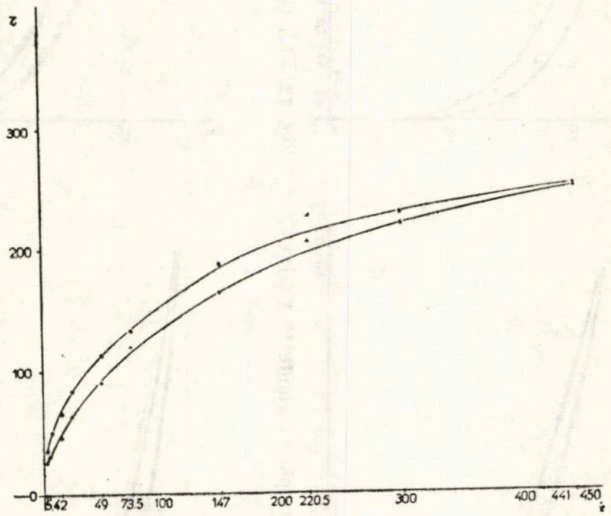


Fig. 15. — La boucle de la tyxotropie — variante *IX* A + PAV.

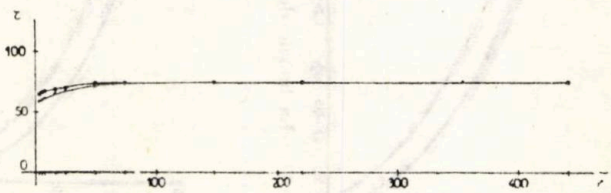


Fig. 16. — La boucle de la tyxotropie — variante *X* A + PAV.

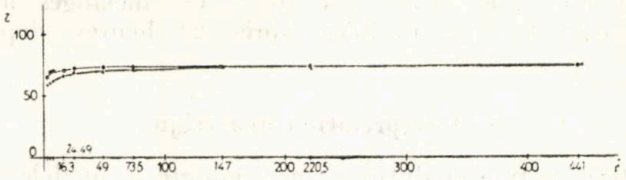


Fig. 17. — La boucle de la tyxotropie — variante *XI* A + PAV.

Tableau 4

Les caractéristiques de synérèse et de gélification aux colles étudiées

Type mélange	Variantes	Synérèse cm^3/h	Gélification	Type mélange	Variantes	Synérèse cm^3/h	Gélification
A + PAV	*I*	sans séparation	gélifié	A + PAA	*I*	sans séparation	gélifié
	II	sans séparation	gélifié		*II*	sans séparation	gélifié
	III	0,205	gélifié		*III*	sans séparation	gélifié
	IV	0,217	gélifié		*IV*	sans séparation	gélifié
	V	0,461	gélifié		*V*	sans séparation	gélifié
	VI	0,320	faible gélification		*VI*	0,410	faible gélification
	VII	0,040	sans gélification		*VII*	0,640	faible gélification
	VIII	0,505	sans gélification		*VIII*	0,675	sans gélification
	IX	1,460	sans gélification		*IX*	0,783	sans gélification
	X	4,160	sans gélification		*X*	7,687	sans gélification
	XI	sans séparation	sans gélification		*XI*	sans séparation	sans gélification

a indiqué le fait que seules les colles en mélanges avec adhésifs synthétiques peuvent être utilisées après 24 heures depuis la préparation.

3. Interprétation analytique

Pour l'interprétation analytique on a adopté le modèle d'écoulement Ostwald de Waelle;

$$\tau_{xy} = \tau(\dot{\gamma})^n, \tag{1}$$

que l'on à appliqué avec restrictions à chaque série pour les colles a puissant caractère tyxotrope et a chaque rhéogramme pour les valeurs très réduites de la vitesse de cisaillement.

En appliquant le logarithme et en utilisant des groupes de valeurs experiméntales, on a obtenu pour chaque point de la rhéogramme la valeur de l'exposant d'ecoulement n (voir les tableaux 5 et 6).

Tableau 5

Les éléments de calcul de l'exposant n, pour la série A + PAV

Variantes	Éléments de calcul	Vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1})		
		147,00	220,50	441,00
		$\log \dot{\gamma}$		
		2,16732	2,34341	2,64444
V	τ	245,0	272,0	331,0
	$\log \tau$	2,38917	2,43457	2,51893
	η	166,0	122,8	74,6
	$\log \eta$	2,22011	2,08920	1,87274
	n	0,078	0,147	0,245
VI	τ	250,0	267,0	330,0
	$\log \tau$	2,39794	2,42651	2,51851
	η	170,0	121,0	77,2
	$\log \eta$	2,23045	2,08279	1,887662
	n	0,0772	0,1465	0,2386
VII	τ	220,0	250,0	315,0
	$\log \tau$	2,34242	2,39794	2,49831
	η	150,0	143,0	76,1
	$\log \eta$	2,17609	2,15334	1,85491
	n	0,0768	0,1035	0,243
VIII	τ	183,4	313,0	246,0
	$\log \tau$	2,26340	2,32858	2,39094
	η	124,5	96,8	55,7
	$\log \eta$	2,095177	1,98588	1,74586
	n	0,0775	0,1460	0,2440

Variantes	Éléments de calcul	Vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1})		
		147,00	220,50	441,00
		log $\dot{\gamma}$		
		2,16732	2,34341	2,64444
IX	τ	178,8	234,0	250,0
	log τ	2,27370	2,36922	2,39774
	η	128,0	106,0	57,0
	log η	2,10721	2,02531	1,75587
	n	0,0768	0,1455	0,2428
X	τ	75,3	76,7	76,7
	log τ	1,87679	1,88480	1,88480
	η	51,0	34,7	17,37
	log η	1,70757	1,54033	1,23890
	n	0,0792	0,1470	0,2440
XI	τ	73,6	73,6	73,6
	log τ	1,86688	1,86688	1,86688
	η	50,00	33,40	16,68
	log η	1,69897	1,52375	1,22220
	n	0,0780	0,1465	0,2440

Tableau 6

Les elements de calcul de l'exposant n, pour la série A + PAA

Variantes	Éléments de calcul, n	Vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1})		
		147,00	220,50	441,00
		log $\dot{\gamma}$		
		2,16732	2,34341	2,64444
III	τ	218,0	253,0	330,0
	log τ	2,33846	2,40312	2,51851
	η	148,8	114,8	74,8
	log η	2,17260	2,05995	1,87390
	n	0,0765	0,1463	0,2430
IV	τ	238,0	284,0	395,0
	log τ	2,37659	2,45332	2,59660
	η	161,3	128,5	89,4
	log η	2,20763	2,10890	1,95134
	n	0,0778	0,1470	0,2440
V	τ	166,2	186,2	221,0
	log τ	2,22063	2,26045	2,34439
	η	113,0	84,4	50,0
	log η	2,05308	1,92634	1,69897
	n	0,0772	0,1425	0,2440

Variantes	Éléments de calcul n	Vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1})		
		147,00	220,50	441,00
		log. $\dot{\gamma}$		
		2,16732	2,34341	2,64444
VI	τ	80,0	89,8	95,8
	log τ	1,90309	1,95328	1,98138
	η	54,5	40,7	21,7
	log η	1,73640	1,60959	1,33646
	n	0,0770	0,1470	0,2440
VII	τ	124,0	138,0	151,5
	log τ	2,09342	2,13208	2,17041
	η	84,0	63,0	35,2
	log η	1,92428	1,79934	1,54654
	n	0,0785	0,1422	0,2360
VIII	τ	82,5	92,2	111,8
	log τ	1,91645	1,96473	2,05994
	η	56,1	41,7	26,00
	log η	1,74896	1,62066	1,41497
	n	0,0772	0,1468	0,2435
IX	τ	60,3	68,5	74,4
	log τ	1,78032	1,83569	1,87157
	η	41,0	31,0	19*M*
	log η	1,61278	1,49136	1,22531
	n	0,0772	0,1466	0,2442
X	τ	50,2	54,6	57,8
	log τ	1,770070	1,73718	1,76193
	η	34,0	24,7	13,05
	log η	1,53148	1,39270	1,11561
	n	0,1782	0,1468	0,2440
XI	τ	50,8	51,5	57,0
	log τ	1,70586	1,71181	1,75587
	η	34,4	23,3	12,93
	log η	1,53656	1,36736	1,11193
	n	0,0802	0,1470	0,2430

L'exposant d'écoulement a été obtenu à des valeurs plus petites que l'unité, ce qui est spécifique pour les pséudoplastiques et l'identité des valeurs pour toutes les deux séries de colles étudiées, confirment le modèle d'écoulement adopté.

Pour définir plus complétement le type d'écoulement pour les fluides analysés, on a déduit l'équation de la rhéogramme, en imposant à la function

$$\eta = \eta_0 + \frac{1}{\dot{\gamma}} [P_r(\dot{\gamma})], \tag{2}$$

la condition d'être satisfaite par les paires des valeurs expérimentales n et $\dot{\gamma}$ de chaque point appartenant à la rhéogramme.

Dans cette equation P_n est un polynôme dont le degré est plus petit d'une unité que la nombre des points par lesquels on a tracé la rhéogramme.

Pour simplifier, on a utilisé l'interpolation par polynômes, en considérant succesivement une série de trois points sur la rhéogramme, c'est-à-dire un polynôme du deuxième degrée

$$\eta = \eta_0 + \frac{1}{\dot{\gamma}} (a_0 \dot{\gamma}^2 + a_1 \dot{\gamma} + a_2). \tag{3}$$

Les paramètres spécifiques à la construction du rhéoviscosimètre Rotovisko A, B, K, ont été utilisés dans l'équation de la rhéogramme

$$\eta = \frac{A}{KB} [a_0 \dot{\gamma}^2 + (a_1 + \eta_0) \dot{\gamma} + a_2] .$$

Pour trois points donnéer, on obtient le système d'équations

$$\left\{\begin{array}{l} \eta_2 = \eta_0 + \dfrac{1}{\dot{\gamma}_2}(a_0 \dot{\gamma}_2^2 + a_1 \dot{\gamma}_2 + a_2), \\ \eta_3 = \eta_0 + \dfrac{1}{\dot{\gamma}_3}(a_0 \dot{\gamma}_3^2 + a_1 \dot{\gamma}_3 + a_2), \\ \eta_4 = \eta_0 + \dfrac{1}{\dot{\gamma}_3}(a_0 \dot{\gamma}_4^2 + a_1 \dot{\gamma}_4 + a_2), \end{array}\right. \rightarrow \left\{\begin{array}{l} a_0 \dot{\gamma}_2^2 + a_1 \dot{\gamma}_2 + a_2 = \dot{\gamma}_2 (\eta_2 - \eta_0), \\ a_0 \dot{\gamma}_3^2 + a_1 \dot{\gamma}_3 + a_2 = \dot{\gamma}_3 (\eta_3 - \eta_0), \\ a_3 \dot{\gamma}_4^3 + a_1 \dot{\gamma}_4 + a_2 = \dot{\gamma}_4 (\eta_4 - \eta_0). \end{array}\right. \tag{4}$$

La méthode de Cramer donne la valeur des constantes :

$$\left\{\begin{array}{l} a_0 = \dfrac{\eta_2 \dot{\gamma}_2 (\dot{\gamma}_3 - \dot{\gamma}_4) - \eta_3 \dot{\gamma}_3 (\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_4) + \eta_4 \dot{\gamma}_4 (\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_3)}{(\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_3)(\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_4)(\dot{\gamma}_3 - \dot{\gamma}_4)}, \\ a_1 = -\eta_0 + \\ + \dfrac{\eta_2 \dot{\gamma}_2 (\dot{\gamma}_4 - \dot{\gamma}_3)(\dot{\gamma}_4 + \dot{\gamma}_3) - \eta_3 \dot{\gamma}_3 (\dot{\gamma}_4 - \dot{\gamma}_2)(\dot{\gamma}_4 + \dot{\gamma}_2) + \eta_4 \dot{\gamma}_4 (\dot{\gamma}_3 - \dot{\gamma}_2)(\dot{\gamma}_3 + \dot{\gamma}_2)}{(\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_3)(\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_4)(\dot{\gamma}_3 - \dot{\gamma}_4)}, \\ a_2 = \dfrac{\dot{\gamma}_2 \dot{\gamma}_3 \dot{\gamma}_4 [\eta_2 (\dot{\gamma}_3 - \dot{\gamma}_4) - \eta_3 (\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_4) + \eta_4 (\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_3)]}{(\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_3)(\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_4)(\dot{\gamma}_3 - \dot{\gamma}_4)}. \end{array}\right. \tag{5}$$

En utilisant (5) et les paramètres spécifiques à la construction du rhéoviscosimètre Rotovisko A, B, K, l'équation de la rhéogramme devient

$$\tau = \frac{A}{KB} [a_0 \dot{\gamma}^2 + \dot{\gamma} (a_1 + \eta_0) + a_2]. \tag{6}$$

4. Conclusions

La recherche rhéologique envisageant le type d'écoulement, la tyxotrope et la synérèse des colles à base d'amidon en mélange avec des adhésifs synthétiques, conduit aux conclusions suivantes :

1. La colle à base d'amidon est un fluide à viscosité structurelle, tyxotrope.

2. L'adjonction d'adhesif synthétique réduit la viscosité de la colle et la tyxotrope, particulièrement dans le cas de la PAA.

Ces réductions constituent des conditions favorables pour l'obtention d'un effet uniforme d'encollage.

3. On observe la phénomène de la synérèse surtout dans le cas des colles obtenues à partir des mélanges entre amidon et adhésifs synthétiques ; en ajutant un adhésif synthétique, on réduit la tendance à la gélification et sous l'aspect de la synérèse il est recommandable d'emploayer les colles *V...XI* de la série A + PAV et *III...XI* de la série A + PAA.

4. On peut inclure les séries de colles étudiées dans le modèle d'écoulement Ostwald de Waelle, avec des restrictions concernant les colles à tyxotropie poussée. À chaque rhéogramme on a éliminé des valeurs obtenues pour les vitesses de cisaillement réduites.

L'exposant n varie entre 0,0765 et 0,243 ayant les mêmes valeurs pour toutes les variantes étudiées.

5. L'équation déduite pour la rhéogramme (6) est confirmée dans toutes les variantes, par les valeurs réelles mesurables.

Reçue le 5 mars, 1973

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Tissage

BIBLIOGRAPHIE

1. Eirich R., *Rheology (Theory and Applications)*. Vol. III, 1960; Vol. IV, Chap. *8*, A. P., New-York—London, 1960.
2. Nenițescu C., *Chimie organică*. E.S.D.P., Buc., 1968.
3. Ramaszeder K., *L'amidon toujours matière de base de l'encollage*. L'Industrie Textile, France, *949* (1966).
4. Schutz R., *Conséquences pratiques d'une étude théorique de l'encollage*. Bull. I.T.F., **33**, 99—126 (1959).
5. Skelland H. H., Willey J., *Non Newtonian Flow and Heat Transfer*. New York—London (1967).
6. Simionescu Cr., Feldman D., *Chimie macromoleculară*. Inst. polit. Iași, 1964.

ASPECTE ALE REOLOGIEI APRETURILOR DE ÎNCLEIERE PE BAZĂ DE AMIDON ÎN AMESTEC CU ADEZIVI SINTETICI

(Rezumat)

Considerînd importanța procesului de încleiere, în condițiile actualelor materii prime și regimuri de viteze la țesere, se urmărește explicarea și exprimarea analitică a fenomenelor de bază ale procesului analizat, vizînd una din laturile sale fundamentale, reologia apreturilor și consecințele ei asupra încleierii.

Încadrarea apreturilor pe bază de amidon într-un model reologic s-a făcut în baza următoarelor elemente:

a) concepțiile reologice actuale asupra fluidelor nenewtoniene;

b) analiza particularităților structurale și de comportare în contact cu apa, a componentelor apretului;

c) experimentări bogate asupra apreturilor din amestec de amidon și polialcoolvinil și amidon și poliacrilamidă, privind caracteristica reologică de bază — vîscozitatea și particularitățile de tip tixotropie, sinereză, iar în unele cazuri, gelifierea.

Încadrarea în modelul de curgere Ostwald de Waelle este verificată analitic și confirmată de caracterul reogramelor obținute.

Este dedusă în continuare în formă generală ecuația reogramei apreturilor studiate, aplicînd metoda interpolării prin polinoame grupelor de cîte trei puncte de pe reogramele obținute cu ajutorul reovîscozimetrului cu cilindri coaxiali, tip Rotovisko.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—4, 1973
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

D.K. 668.3

EINFLUSS DER ELEKTROSTATISCHEN LADUNG AUF DAS AUFTRAGEN VON HAFTLÖSUNGEN[1])

VON

VOINEA COCIU

1. Vorwort

Aktuelle Theorien über die Ursachen die die Adhäsion bestimmen, legen besonderes Gewicht auf die Wirkung, die durch Polarität der Moleküle hervorgerufen wird, als Folge des elektrostatischem Gleichgewichts einerseits oder als Folge der Bildung einer doppelten Schicht auf der Zwischenoberfläche [1] ... [7]

Von der Tatsache ausgehend, dass die Adhäsion unter bestimmten Bedingungen das Resultat der Intermolekulären Kräfte zwischen den Komponenten der zwei Schichten die aneinander haften, ist, und dass diese Kräfte, von der Distanz zwischen den Molekülen durch die Grösse $1/r^6$ abhängen, gleichgültig von welcher Art die Kräfte sind (Induktion, Dispersion, Orientierung), [5], [8] dann bekommt die Frage der Schaffung von Distanzen, die fähig sind die Entfaltung von Molekulären Kräften zu gestatten, eine besondere Bedeutung.

In gegebenen Bedingungen wird die Adhäsion zwischen zwei festen Oberflächen durch die Zahl der Kontaktpunkte bestimmt [5]. Bei realen Oberflächen ist der Kontakt durch die Existenz der Rauheiten und Mikro-Rauheiten gehindert, welche zur Schaffung von begrenzten Fläche der geometrischen Annäherung zwischen den zwei Schichten beitragen, die fähig sind Molekularkräfte zu entwickeln, die zur Adhäsion führen.

Das hat es dazu gebracht, dass man praktisch die Verklebung von zwei festen Substanzen durch die Vermittlung eines Films auf Basis eines Haftmittels in flüssigen Zustand — Lösung—Dispersion—Schmelze—durchführt.

Auf diese Weise verwirklicht sich die Adhäsion anfänglich zwischen den Komponenten des flüssigen Haftmittels und dem Substrat, und erhält sich nach der Bildung des festen Films aufrecht.

Die flüssige Form des Haftmittels erlaubt demselben, den Unebenheit der festen Oberfläche zu folgen und das Festlegen der zu Schaffung von Haftkräften notwendingen Distanzen.

Daraus folg als eine erste Bedingung zur Schaffung von Haftkräften, die das Benetzens des festen Substrats durch die Flüssigkeit, eine Bedingung die das Eindringen der Flüssigkeit in die Rauheiten und Mikro—Rauhheiten des festen Substrats, erlaubt [9], [5].

Auf gewöhnliche Weise wird das Benetzen des festen Substrats durch den Wert des Benetzungswinkels (θ) verlogt; da die Durchführung der Messung im Falle von Haftflüssigkeiten mit grosser Viskosität (3 000...5 000 cP) schwer ist, kann man den Oberflächeninhalt

---

[1]) Mitgeteilt an der V-en Wissenschaftlichen Nationaltagung der Leichtindustrie, Bukarest, 22—24 Oktober 1970.

des Auftrags verfolgen, welcher in gegebenen Bedingungen direkt vom Benetzungswinkel abhängt.

Seidler [9] analysiert die Faktoren die den Auftrag einer Flüssigkeit auf eine feste Oberfläche bestimmen und bringt den Einfluss der Molekul - Polarität und der Flüssigkeits - komponenten zur Diskussion in Analogie mit der Art der Anordnung von magnetischen Kugeln auf einer magnetischen oder nichtmagnetischen Oberfläche.

Ausgehend von Seidlers Beobachtungen und den Arbeiten der Forscher Alexcenko [1], Kisselev [3], Bruyne und Houwnik [2] haben wir uns vorgenommen eine Methode zu entwickeln, durch welche man die Wirkung der Molekular-Polarität der Hafmittelkomponenten und die des Substrats, auf die Adhäsion, hervorheben kann, indem man die Auftragsoberfläche verfolgt.

2. Untersuchungen

Die Forschungen zur Verfolgung der Wirkung der Polarität der Molekülpartner die bei der Adhäsion teilnehmen, werden durch die Tatsache erschwert, dass das Gleichgewicht der Zwischen-Fläche Fest-Flüssig ausser der elektrostatischen Aufladung, auch von anderen Faktoren (Oberflächenspannung, Rauhheit, Kapilarität, Reinheit des Substrats u.s.w.) beeinflusst wird.

Unter diesen Bedingungen ist es möglich, dass die Wirkung der elektromagnetischen Aufladung durch die Wirkung der anderen Faktoren überdeckt wird. Um das zu vermeiden, muss man Oberflächen gebrauchen, welche sich nur durch die elektrostatische Aufladung unterscheiden, die aber in allen anderen Eigenschaften, identisch sind.

Zu diesem Zwecke, ausgehend von der Tatsache über die Wirkung des elektrostatischen Gleichgewichts im Augenblick des Kontakts der polaren Partner, wurde die Hypothese formuliert, dass eine Adhäsionslösung mit polaren Komponenten, die auf einen polaren Substrat aufgetragen wird, eine Anordnung der Komponenten erhält, die durch das elektrostatische Gleichgewicht beeinflusst wird ; im Falle von nichtpolaren Substraten findet eine solche Anordnung nicht statt.

Auf diese Weise, wenn auf zwei verschiedenen Substraten, Filme auf Basis desselben Haftmittels mit polaren Komponenten gebildet werden, dann werden die elektrostatischen Eigenschaften der Filmoberfläche, je nach der Anfangspolarität des festen Substrats, verschieden sein. Im Falle des Substrats mit polaren Komponenten, wird die Anordnung der Komponenten vom elektrostatischen Gleichgewicht beeinflusst werden, indem ein Film mit induzierter Polarität entsteht und im Falle von Substraten mit nichtpolaren Komponenten wird eine solche Anordnung nicht erhalten werden.

Trägt man Haftlösungen mit polaren Komponenten und gleichen Volumen auf solchen Oberflächen auf, dann muss der Auftragsflächeninhalt verschieden sein, wie in Abb. 1.

Um diese Hypothese zu demonstrieren wurde auf einen Versuch zurückgegriffen welcher den Auftrag eines Polychloropren-Haftfilms auf verschiedenen Substraten betrifft, die Bildung eines festen Films durch Beseitigung des Lösungsmittels und den Auftrag auf diesen Filmen von Tropfen gleichen Volumen einer Polychloroprenhaftmittels.

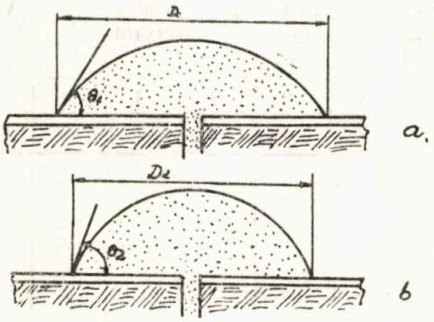


Abb. 1. — Die Bildung eines Tropfens auf der Oberfläche des festen Films : *a* — Film mit induzierter Polarität ; *b* — Film ohne Polarität.

Die Bildung des kontinuierlichen Films wurde durch Tauchen der Prüflinge in die Polychloroprenkautschuk-Lösung (ICPC 2) mit einer Konzentration von 15% Trockensubstanz durchgeführt. Durch Aufhängen der Prüflinge in vertikaler Stellung, wurde der Überschuss an Haftmittel entfernt. Es wurden Filme mit einer Schicht und mit zwei sukzessiv aufgetragenen Schichten, erhalten. Nach Bildung des Films wurde durch eine Offnung im Substrat gleiche Volumen ($V = 0{,}14$ cm^3) Haftlösung injektiert.

Als Substrat wurden verschiedene Ledersorten gebraucht, Holz und Polystyrol im Vergleich mit Polyetilen dessen elektrostatische Aufladung gleich Null ist. Die Bildung des Tropfens auf den Oberflächen mit verschiedener Aufladung wird in Abb. 1 gezeigt.

Die erhaltenen Tropfen wurden einer Messung mit einer Genauigkeit von 0,5 μm des Durchmessers der aufgetragenen Oberfläche, unterzogen ; für denselben Tropfen wurden drei Durchmesser bei 45° einer vom anderen verschoben, gemessen.

Die erhaltenen Resultate zeigen für Mittelwerte einen klaren Unterschied zwischen der Grösse des Durchmessers der Auftragsfläche im Falle der gebrauchten Substrate, im Verhältniss zu Polyetilen (tabelle 1 und Abb. 2).

So bemerkt man, dass der mittlere Durchmesser im Falle des Polyetilens bei einem Wert zwischen vegetabilisch gegerbtem Leder und mineralgegerbtem Leder, liegt.

Diese Tatsache ist im Einverständniss mit den Informationen über die verschiedene Aufladung der zwei Ledersorten [11].

Tabelle 1

Der Einfluss der elektrostatisshen Aufladung auf das Auftragen Durchmesser des aufgetragenen Tropfens auf versshiedene Substraten.
Frequenzdiagramm

Gebiet der Streuung	Poly-etylen	Leder min	Leder min	Holz	Poly-styrol	PCV	Veg. Sohle	Veg. Sohle	Veg. Schwe-ins Leder	Veg. Schwe-ins Leder
Schichten		1	2	1	1	1	1	2	1	2
Proben	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
5,30—3,39								5,0		
5,40—5,49								—		
5,50—5,59								—		
5,60—5,69								—		
5,70—5,79								10,0		
5,80—5,89								15,0		10,0
5,90—5,99								—	5,0	25,0
6,00—6,09							5,0	20,0	—	30,0
6,10—6,19							15,0	35,0	10,0	40,0
6,20—6,29							—	55,0	15,0	60,0
6,30—6,39							30,0	70,0	35,0	85,0
6,40—6,49	2,7						40,0	75,0	45,0	90,0
6,50—6,59	16,2						55,0	80,0	75,0	95,0
6,60—6,69	—						75,0	90,0	95,0	—
6,70—6,79	—		3,0				90,0	95,0	—	—
6,80—6,89	18,9	3,0	—				—	100,0	100,0	—
6,90—6,99	24,3	12,0	12,0	6,66	4,0		—			100,0
7,00—7,09	37,8	—	18,0	13,33	8,0		95,0			
7,10—7,19	40,5	21,0	42,0	—	16,0	10,0	—			
7,20—7,29	54,0	27,0	64,0	—	20,0	30,0	100,0			
7,30—7,39	70,3	46,0	73,0	26,66	44,0	60,0				
7,40—7,49	81,1	58,0	85,0	59,99	56,0	80,0				
7,50—7,59	89,2	67,0	94,0	79,97	68,0	90,0				
7,60—7,69	94,6	79,0	100,0	86,63	76,0	—				
7,70—7,79	97,3	82,0		93,30	88,0	—				
7,80—7,89	—	88,0		100,0	—	100,0				
7,90—7,99	100	—			100					
8,00—8,09		91,0								
8,10—8,19		97								
8,20—8,29		100,0								
8,30—8,39										
Zahl der Fälle	37	33	33	15	25	10	20	20	20	20
Durchschnitt	7,191	7,477	7,258	7,445	7,472	7,396	6,507	6,264	6,469	6,229

Die Kontrolle ob die Mittel-Werte in genügender Weise die Verteilung der Werte für den Auftragsdurchmesser widerspiegeln wurde durch das Aufzeichnen der kumulierten Frequenzkurven, wie in Abb. 3 erreicht. Aus

der Analyse der Kurven stellt man fest, dass eine beinahe parallele Verschiebung derselben, Tatsache die den Schluss zulässt, dass man mit den Mittelwerten arbeiten kann.

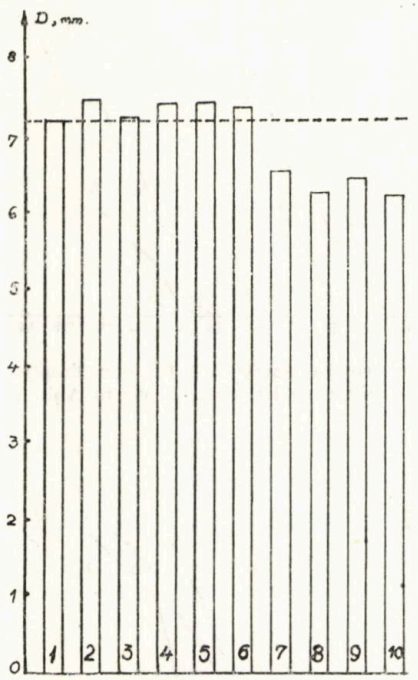


Abb. 2. — Durchmesser der Auftragsfläche für verschiedene Substrate: *1* — Polyetilen + 1 Schicht; *2* — Mineral gegerbtes Leder + 1 Schicht; *3* — Mineral gegerbtes Leder + 2 Schichten; *4* — Holz + 1 Schicht; *5* — Polystirol + 1 Schicht; *6* — PVC + 1 Schicht; *7* — Vegetabilisch gegerbte Sohle + 1 Schicht; *8* — Vegetabilisch gegerbte Sohle + 2 Schichten; *9* — Vegetabilisch gegerbte Schweinsleder + 1 Schicht; *10* — Vegetabilisch gegerbtes Schweinsleder + 1 Schicht.

Im Falle derselben Ledersorten bemerkt man ebenfalls Unterschiede der Auftragsdurchmesser, je nachdem der Tropfen Haftlösung auf einem Substrat mit einem Film durch einmaliges Eintauchen oder durch zweimaliges Eintauchen, mit Zwischentrocknung, erhalten wurde.

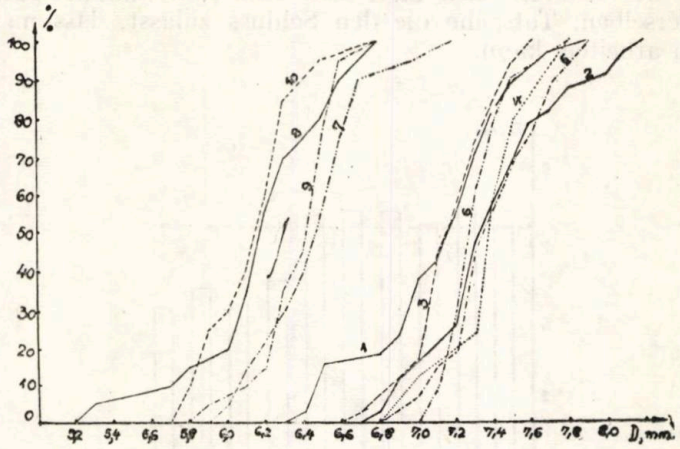


Abb. 3. — Kumulierte Freqenzkurven für den Tropfen-Durchmesser (Die Bezifferung ist dieselbe wie in Abb. 2).

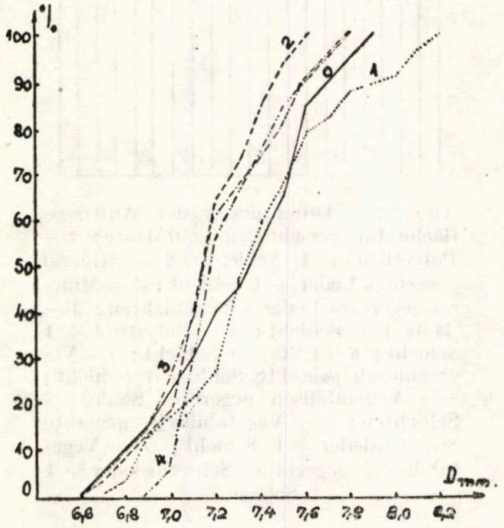


Abb. 4. — Einfluss der Reibung auf den Auftragsoberflächendurchmesser; Diagramme der kumulierten Frequenz der Durchmesser für Mineralgegerbtes Leder; *0* — Polyetilen; *1* — Leder + 1 Schicht; *2* — Leder mit 2 Schichten; *3* — Leder, gerieben + 1 Schicht; *4* — Leder gerieben + 2 Schichten.

Das bestätigt die Wirkung der induzierten Polarität, die wegen des Wachsens der Distanz zum Substrat eine kleinere Wirkung auf Filme, die aus zwei Schichten gebildet sind, als auf diejenigen die aus einer Schicht gebildet sind, ausübt.

Um die Schlüsse über die Erscheinung der induzierten Polarität in Halbfilmen mit polaren Komponenten zu verstärken, wurde die elektrostatische Aufladung des Leders durch Reiben, vor der Filmbildung modifiziert; zu diesem Zweck wurde 15 Sekunden mit einer Filzrolle mit einer Umlaufgeschwindigkeit von 40 m/s gerieben.

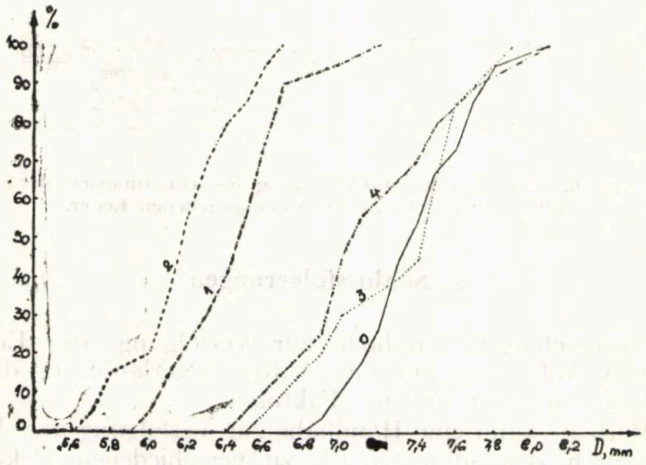


Abb. 5. — Einfluss der Reibung auf den Durchmesser der Auftragsfläche; Diagramme der kumulierten Frequenz für vegetabilisch gegerbtes Leder: *0* — Polyetilen; *1* — Leder + 1 Schicht; *2* — Leder + 2 Schichten; *3* — Leder, gerieben + 1 Schicht; *4* — Leder, gerieben + 2 Schichten.

Die erhaltenen, in Abb. 4 und 5 gezeigten Resultate, welche die kumulierten Frequenzdiagramme enthalten, bezeugen die Modifizierung des Oberflächendurchmessers, was die hypothese über die Wirkung der induzierten Polarität im Film, bestätigt.

Ebenso gestatten die Resultate die Feststellung des Einflusses im Falle der vegetabilisch und mineral gegerbten Leder bei welchen die Wirkung der Reibung verschieden ist. Der Durchmesser der Auftragsfläche wächst bei vegetabilisch gegerbtem Leder und fällt bei den mineral gegerbten Leder, so wie es in Abb. 6 gezeigt wird.

Aus allen Resultaten kann man feststellen, dass die vorgeschlagene Methode zur Forchung der Wirkung der elektrostatischen Aufladung, des Substrates auf die Auftragung, es erlaubt, diese Wirkung hervorzuhehen.

So wird die Möglichkeit einer Verfolgung der Art in welcher die elektrostatische Aufladung, die Auftragung und gleichzeitig die Haftung beeinflussen kann und so den Versuch aus der Einflussphäre anderer Faktoren befreit.

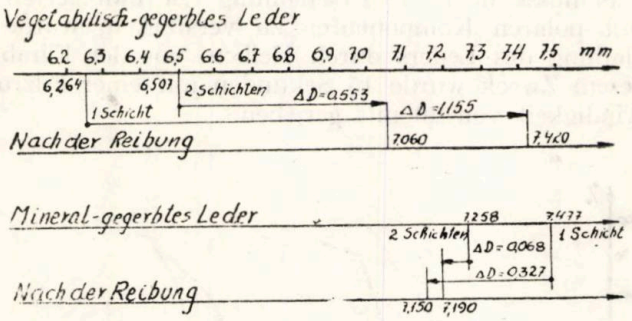


Abb. 6. — Schema der Modifizierung des Durchmessers der Auftragsoberfläche im Falle der geriebenen Leder.

3. Schlussfolgerungen

1. Die vorgeschlagene Methode zur Verfolgung des Einflusses der elektrostatischen Aufladung auf das Auftragen erlaubt es die Befreiung dieses Einflusses von denen anderer Faktoren.

2. Die Methode kann eine Handhabe zur Verfolgung der Wirkung auf den Auftrag durch Behandlungen, die zu verschiedenen elektrostatischen Aufladungen des Leders und anderer Materialen führen, bilden.

3. Die Resultate bestätigen die Abhängigkeit der Auftragung von der elektrostatischen Aufladung und ihres Charakters und gleichzeitig die Tatsache dass die elektrostatische Aufladung eine induzierte Polarisierung der Partikeln, die von der Haftmitteln mit polaren Komponenten gebildet werden, hervorruft.

4. Ebenfalls bestätigt sich die Möglichkeit den Auftrag durch Anderung der elektrostatischen Aufladung der Oberfläche zu beeinflussen (Reibung oder chemische Oberflächenbehandlung).

Eingegangen am 3. April 1973

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl von Lederzeugkonfection

LITERATURVERZEICHNIS

1. Алексенко В. И., Легкая промышленность, *1* (1958).
2. Thinius K., Grasse G., Plaste und Kautschuk, *11*, 418—421 (1958).
3. Киселев Г. П., Легкая промышленность, *10* (1953).
4. Walter R. H., Deutsche Schuh und Leder—Zeitschrift, **20**, *11*, 308—310 (1965).
5. Drinberg S. A. ş. a., *Tehnologia peliculelor de lacuri şi vopsele*. Ed. tehn., Buc., 1957.
6. Banta M., Industria uşoară, **15**, *1*, 26—36 (1968).

7. Banta M., *Adezivi sintetici moderni*. Ed. tehn., Buc., pp. 18—69, 1967.
8. Gensch O. E., Der Plastverarbeiter, **12**, *12*, 559—563 (1961).
9. Seidler F., Schuh Technik, **61**, *4*, 417—427 (1967).
10. Moskvitin I. N., *Tehnologia înlocuitorilor de piele* (trad. din l. rusă). Vol. II, I.D.T., Buc., pp. 34—66.

INFLUENȚA ÎNCĂRCĂRII ELECTROSTATICE ASUPRA ETALĂRII SOLUȚIILOR ADEZIVE

(Rezumat)

Pentru a demonstra influența enunțată, se cercetează etalarea soluției de cauciuc policloroprenic pe suprafața unor pelicule de cauciuc policloroprenic depuse pe polietilenă—, fără încărcare electrostatică superficială și pe diferite materiale, care au o astfel de încărcare.

Rezultatele obținute pun în evidență diferența de mărime a ariei suprafeței de etalare, fapt care se explică prin existența unei polarități induse în peliculele depuse pe materialele cu încărcare electrostatică și prin lipsa unei astfel de polarități în cazul peliculei formate pe polietilenă.

În continuare se pune în evidență influența unei polarități dobîndite prin frecare în cazul polietilenei și a unor tipuri de piei.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—4, 1973
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 667.212

VARIAŢIA COEFICIENTULUI DE DIFUZIE A COLORANTULUI CATIONIC LA O FIBRĂ ACRILICĂ ÎN URMA UNOR TRATAMENTE HIDROTERMICE

DE

MIŞLIM GRINDEA şi DINU MARIN

1. Introducere

S. Rosenbaum [1], [2] pe baza rezultatelor experimentale a ajuns la concluzia că coeficientul aparent de difuzie al colorantului cationic creşte cu numărul grupelor sulfonice din fibră şi este independent de concentraţia colorantului la suprafaţa fibrei. W. Beckmann [3] a reluat această teorie afirmînd totodată că difuziunea poate avea loc în zonele unde există grupe anionice.

S. Rosenbaum [1], [2] consideră că în fibră cationii colorantului difuzează în salturi de la o grupă anionică la alta. Un cation în drumul său spre interiorul fibrei se află mereu în interacţiune cu grupele anionice. Dacă în fibră creşte numărul grupelor anionice, distanţa dintre ele devine mai mică şi creşte astfel probabilitatea ca în unitatea de timp un cation să treacă de la o grupă la alta de unde rezultă creşterea coeficientului de difuziune.

2. Partea experimentală şi rezultatele obţinute

S-au efectuat măsurători ale coeficientului de difuziune pentru colorantul cationic, Albastru de metilen, (CI 52 015) pe o fibră din polimer acrilic, produsă în sistem redox, persulfat de potasiu-metabisulfit de sodiu.

Fibra după spălare şi uscare, a fost supusă unor tratamente de fierbere şi refierbere în condiţiile vopsirii fibrelor poliacrilonitrilice cu coloranţi cationici, dar în absenţa colorantului.

Probele de fibră, tăiate mărunt s-au introdus într-un aparat de vopsit „Linitest", determinările făcîndu-se în următoarele condiţii: greutatea pro-

bei, 1 g; concentraţia colorantului, 5%; hidromodulul, 1 : 40; pH, 4,5 (folosind acid acetic 30%); temperatura, 100°C.

Probele au fost menţinute la această temperatură timp de 10, 15, 30, 40, 50, 60, 90, 120 şi 150 minute. După vopsire probele au fost filtrate şi spălate riguros cu apă distilată pînă la obţinerea unor ape de spălare incolore. Concentraţia colorantului din flotele reziduale s-a determinat prin colorimetrare la un fotocolorimetru tip „Spekol ZV". Cantitatea de colorant reţinută de fibră se determină prin diferenţa între cantitatea de colorant din flota iniţială şi cea din flota reziduală corespunzătoare timpilor de vopsire indicaţi mai sus.

Determinarea coeficientului de difuziune a colorantului s-a făcut pe cale grafică [4], folosind relaţia:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{4}{r}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}},$$

unde C_t reprezintă cantitatea de colorant sorbită de fibră la timpul t; C_∞ — cantitatea de colorant sorbită de fibră la echilibru; r — raza fibrei, considerată constantă deoarece s-a folosit aceeaşi fibră; D — coeficientul de difuziune al colorantului; t — timpul de vopsire.

S-au înscris pe ordonată valorile C_t/C_∞ iar pe abscisă $\sqrt{t}$. Pătratul tangentei unghiului pe care-l face dreapta obţinută cu abscisa reprezintă coeficientul de difuziune al colorantului, D (fig. 1).

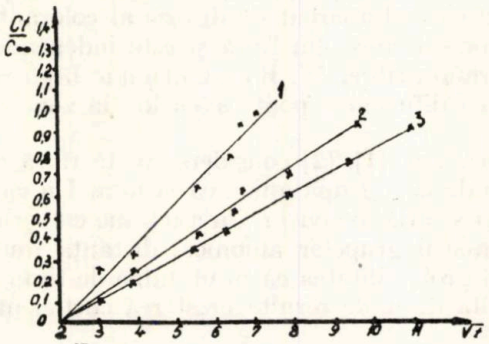


Fig. 1. — Variaţia coeficientului de difuziune pentru fibrele: *1* — netratată; *2* — fiartă 90 min; *3* — refiartă 120 min.

Rezultatele obţinute sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

	Fibră netratată	Fibră fiartă 90 min	Fibră refiartă 120 min
Coeficientul de difuziune	0,92	0,44	0,32

3. Interpretarea rezultatelor

După cum se observă din fig. 1 şi din tabelul 1, coeficientul de difuziune al colorantului scade de la 0,92 — în cazul fibrei netratate — la 0,44 pentru fibra fiartă şi respectiv 0,32 la fibra refiartă.

Ţinînd seama de constatările lui S. Rosenbaum menţionate mai sus, rezultatele obţinute ne conduc la presupunerea că în urma tratamentelor aplicate fibrei are loc o scădere a conţinutului de grupe anionice din fibră.

Această scădere s-ar putea datora hidrolizei parţiale a grupărilor anionice, legate labil de catena macromoleculară.

4. Concluzii

Rezultatele obţinute concordă cu constatarea lui S. Rosenbaum după care coeficientul de difuziune al colorantului în fibră scade cu scăderea numărului de grupe anionice din fibră.

Primită la 3 noiembrie 1973

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologie textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Rosenbaum S., Text. RES. J., *34*, 159 (1964).
2. Goodwin I. e. a., Text. Res. J., *35*, 439 (1965).
3. Herbulot G., Teintex, *2*, 87—101 (1967).
4. Мелников Б., Морганов И., *Теория и практика интенсификации окрашеных процессов*. М., 1969

LA VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU COLORANT CATIONIQUE POUR UNE FIBRE ACRYLIQUE, À LA SUITE DES TRAITEMENTS HYDROTHERMIQUES

(Résumé)

Ont a déterminé le coefficient de diffusion du colorant cationique, d'une fibre de polymère acrylique obtenu en système redox persulfate—métabisulfite, soumise à des traitements hydrothermiques.

On a constaté une diminution de ce coefficient, conséquence des traitements appliqués à la fibre.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—4, 1973
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 677.024

CERCETĂRI ASUPRA PELICULELOR OBŢINUTE DIN APRETURI DE ÎNCLEIERE PE BAZĂ DE AMIDON ÎN AMESTEC CU ADEZIVI SINTETICI

DE

OLIMPIA MARCHIŞ

1. Importanţa peliculelor şi condiţiile formării lor

Pentru tehnologia încleierii prezintă o deosebită importanţă caracteristicile substanţelor folosite şi posibilitatea de a genera pelicula care să contribuie la îmbunătăţirea capacităţii de ţesere a firelor de urzeală.

Apretul situat pe fir prin încleiere formează prin uscare pelicula, care modifică comportarea firelor în timpul prelucrărilor ulterioare. Este unanim acceptat că pelicula repartizată la periferia firului determină stabilitatea acestuia la frecare, iar prin consolidarea structurii contribuie la creşterea rezistenţei la solicitări de întindere.

Apreturile cercetate au constituit două serii, amidon şi polialcool vinilic (A + PAV) şi amidon şi poliacrilamidă (A + PAA), cu cîte 11 variante, la care conţinutul de amidon a scăzut continuu cu 10%.

S-a ales o gamă largă de variante pentru a putea detecta ştiinţific varianta optimă de înlocuire a amidonului prin adeziv sintetic şi pentru a putea urmări modul în care se modifică sau se compensează reciproc diferitele caracteristici ale apreturilor, peliculelor sau firelor încleiate.

Obţinerea peliculei din apretul ce reprezintă o dispersie de polimeri în mediu apă este explicabilă în baza teoriei autoadeziunii [1] înţelegînd prin autoadeziune capacitatea a două elemente din aceeaşi substanţă aflate în contact de a da legături rezistente. Pentru a obţine autoadeziune bună, substanţa respectivă trebuie să aibă rezistenţa de coeziune suficient de mare şi prin contactul celor două elemente să se obţină o lipire (coalescenţă) suficientă.

Aceste caracteristici sînt proprii în special polimerilor înalţi, datorită particularităţilor structurii în moleculă, ceea ce determină utilizarea lor largă ca adezivi.

Pentru explicarea generării peliculei la apreturile din amestec de adezivi s-a adoptat teoria adeziunii, care ulterior s-a extins şi asupra fenome-

nului îmbinării apretului cu suportul textil, ambele fiind considerate substanțe macromoleculare între care se produce un proces de difuzie în timpul încleierii.

Adezivii studiați se încadrează în grupa peliculogenilor termoplastici [2], la care formarea peliculei are loc în urmă unui proces fizic de evaporare a solventului, care determină coalescența sau adeziunea particulelor. Pelicula obținută este plastică la cald sau se topește în cazul adezivului sintetic.

Peliculele s-au obținut prin perfecționarea metodei proprii, elaborată în 1962 la Institutul politehnic din Iași [5]. În timpul obținerii s-au identificat cele trei stadii clasice descrise de S. S. Voiuțkii și A. I. Drimberg pentru transformările peliculogenilor respectivi:

1° faza în care solventul există în cantitate mare și se produce o evaporare intensă a acestuia de la suprafață, în baza unei difuzii spre exterior;

2° faza gelului vîscos, de lungă durată, pe care solventul îl străbate greu;

3° faza finală prin care se elimină resturile de solvent, mai strîns legate de polimerul peliculogen; cu cît greutatea moleculară a polimerului este mai mare, cu atît este cedată mai greu această parte de solvent.

S-a urmărit de asemenea influența omogenității dispersiei, a temperaturii și a cantității de plastifiant asupra procesului de generare a peliculelor.

Cercetarea peliculelor a permis constatarea foarte importantă că generarea peliculelor și caracteristicilor lor fizico-mecanice sînt direct influențate de particularitățile reologice ale apreturilor, respectiv vîscozitatea de structură ridicată, tendința de gelifiere, sinereza.

În timpul obținerii peliculelor prin depozitarea plăcuțelor în condiții microclimatice normale, s-a observat la variantele de apreturi cu conținut ridicat de amidon (*I...III*), tendința de gelifiere, în baza căreia s-a înglobat în ansamblu polimerul și solventul, iar peliculele s-au obținut uniforme, dar mai groase și rigide.

În variantele de apreturi *IV* și *V*, caracterizate prin tendința de gelifiere mai redusă și prezența sinerezei, s-a observat pe plăcuța de oțel formarea unor mici aglomerări înconjurate de lichid, prin uscare obținînd totuși o peliculă continuă.

La seria A + PAA în variantele *VI*, *VII*, caracterizate prin sinereză intensă, s-a observat apariția unor aglomerări evidente, iar pelicula a rezultat poroasă și foarte fin dantelată. În variantele *VIII...XI*, cu caracteristici reologice stabile, s-au obținut pelicule foarte omogene și uniforme.

S-a considerat că aceste particularități ale peliculelor s-au obținut datorită posibilităților de difuzie diferite ale polimerilor în timpul generării adeziunii între polimeri și tendinței de gelifiere a amidonului.

2. Cercetarea peliculelor prin spectroscopie în infraroșu

Analiza prin spectroscopie I.R. s-a făcut pentru a evidenția modul de îmbinare a adezivilor în peliculă, dar și pentru a obține indicații asupra tipului de legături ce se stabilesc în timpul încleierii între suportul textil și apret.

Ipoteza inițială asupra tipului de îmbinare a fost a unui proces fizic, în baza căruia solventul se elimină treptat, macromoleculele se aglomerează și apar numeroase puncte de contact în care se stabilește adeziunea prin legături Van der Waals, sau legături de hidrogen.

S-a utilizat un aparat Unicam 200 la care s-au introdus în cuvă probe de peliculă, în cazul particulelor foarte fine, sau pastile obținute prin aglomerarea peliculei. Analiza în radiație I.R. s-a făcut asupra substanțelor componente ale apreturilor (fig. 1...5) și asupra celor 22 variante de pelicule obținute din amestecuri de adezivi, cu ingredientele necesare.

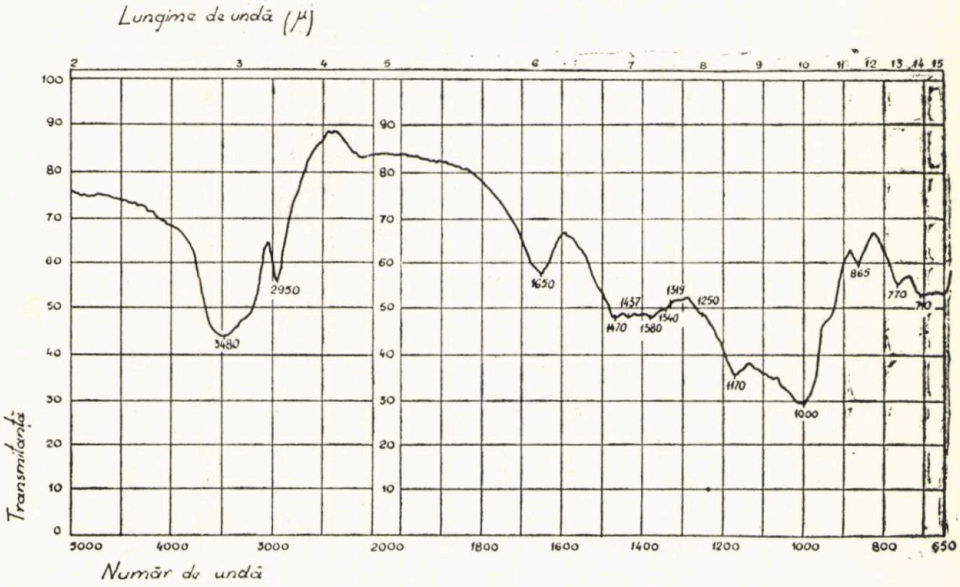


Fig. 1. — Spectrograma probei de amidon.

S-au înregistrat maximele din benzile de absorbție ale spectrogramelor de bază și în funcție de structura chimică s-a identificat tipul legăturii care a vibrat într-o anumită bandă din spectru în radiație infraroșie. Valorile furnizate de spectrograme se prezintă în tabelele 1 și 2.

Pentru analiza amestecurilor s-au suprapus în spectrogramă reprezentativă graficele variantelor *I*, *VI* și *IX* obținute din apreturi cu conținut de amidon 100%, 50% și 0% (fig. 6). Constatările analizei prin spectroscopie în infraroșu, sînt următoarele:

a) Diferențele în intensitatea benzilor se datoresc concentrației cu care substanța care prezintă grupa chimică respectivă, se află în apret.

b) Nu s-au semnalat la amestecuri benzi noi sau diferențe de intensitate care să nu se explice prin prezența componentelor amestecului.

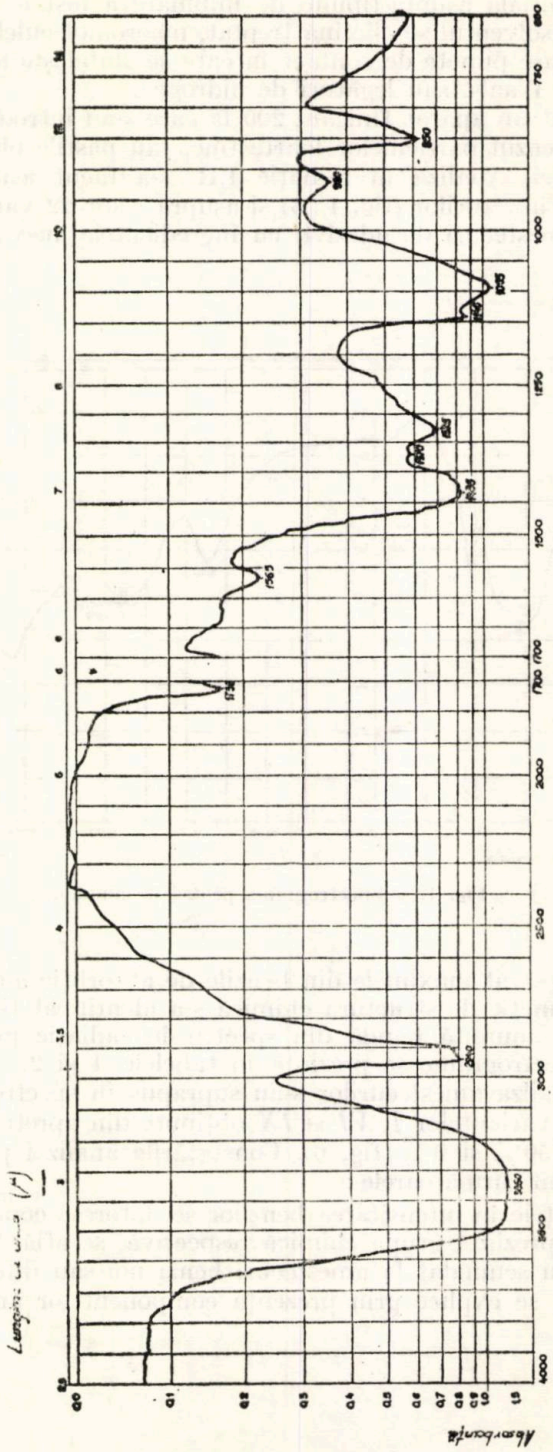


Fig. 2. — Spectrograma probei polialcool vinilic PAV.

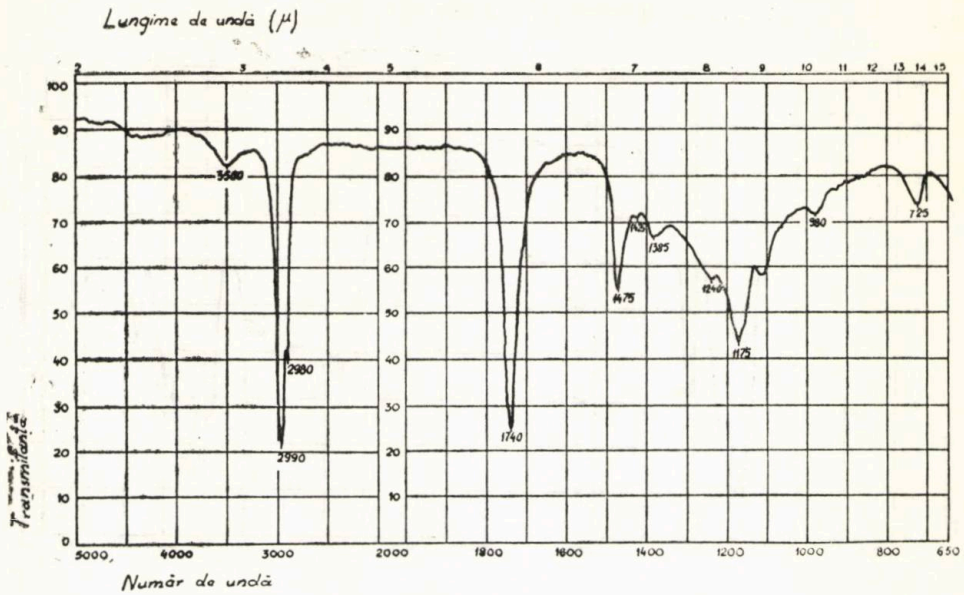


Fig. 3. — Spectrograma probei de seu.

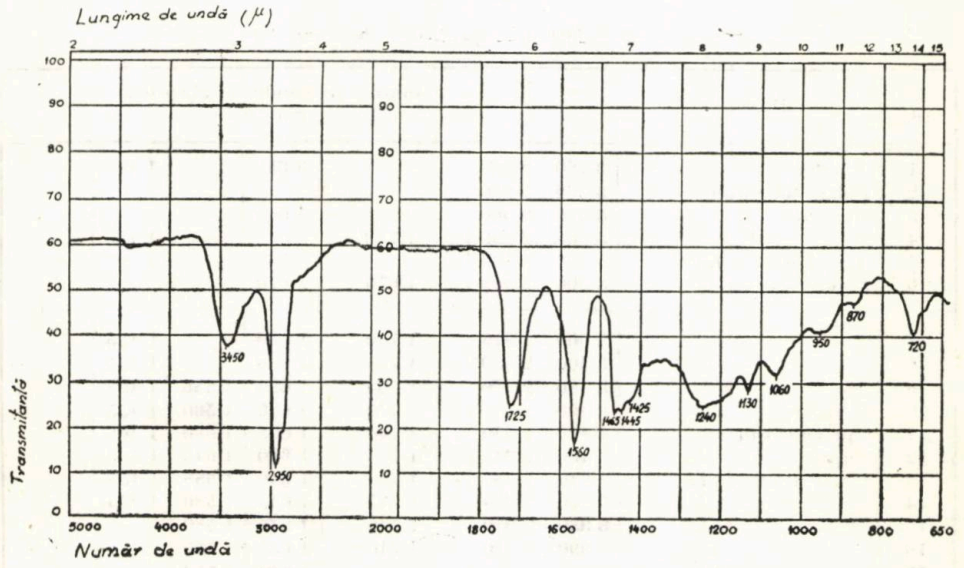


Fig. 4. — Spectrograma probei de alcool gras sulfatat.

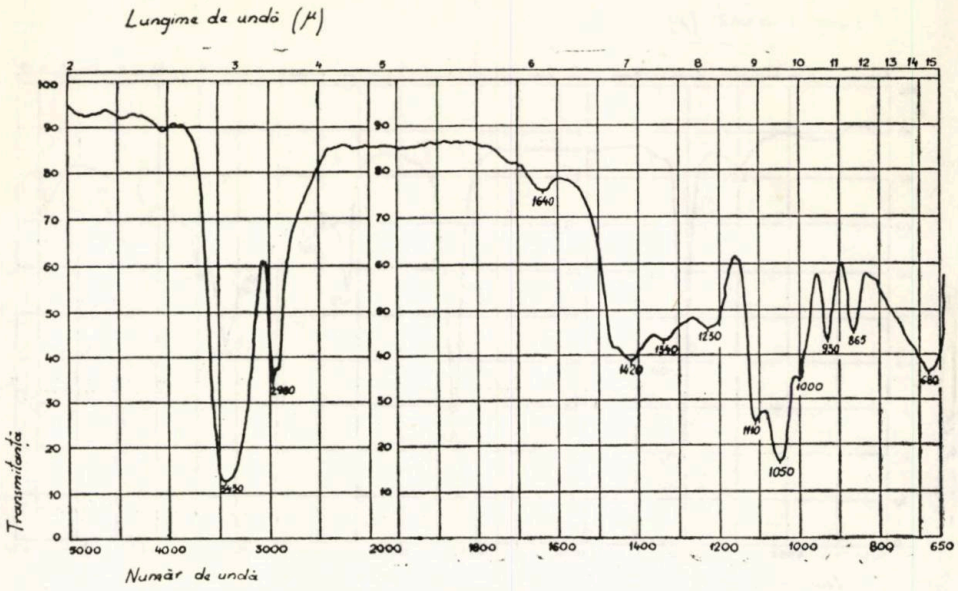


Fig. 5. — Spectrograma probei de glicerină.

Tabelul 1

Benzile de absorbţie I.R. pentru probele cercetate

Nr. crt.	Probe	Maxime în banda de absorbţie cm^{-1}						
1	Amidon	3 480	2 950		3 650		1 470	
2	Polialcool vinilic	3 360	2 940					
3	Glicerină	3 430	2 980		1 640			
4	Seu	3 500	2 990	1 740			1 475	
5	Alcool gras sulfatat	3 450	2 950		1 560		1 465	
6	Poliacrilamide	3 500	2 930	1 675	1 610			
7	*I*	3 500	2 925	1 740	1 630		1 455	
8	*II*	3 400	2 930	1 740	1 630		1 455	
9	*III*	3 480	2 920	1 735	1 620	1 556	1 455	
10	Variante *IV*	3 400	2 930	1 740	1 630	1 560	1 455	
11	pelicule din *V*	3 420	2 930	1 740	1 635	1 580	1 466	
12	apret *VI*	3 400	2 940	1 740	1 640	1 575	1 455	
13	A + PAV *VII*	3 640	2 930	1 735	1 640	1 588	1 455	
14	*VIII*	3 400	2 930	1 735	1 645	1 580	1 455	
15	*IX*	3 380	2 940	1 740	1 675	1 580	—	
16	*X*	3 390	2 930	1 740	1 635	1 580		
17	*XI*	3 410	2 940		1 640	1 550		

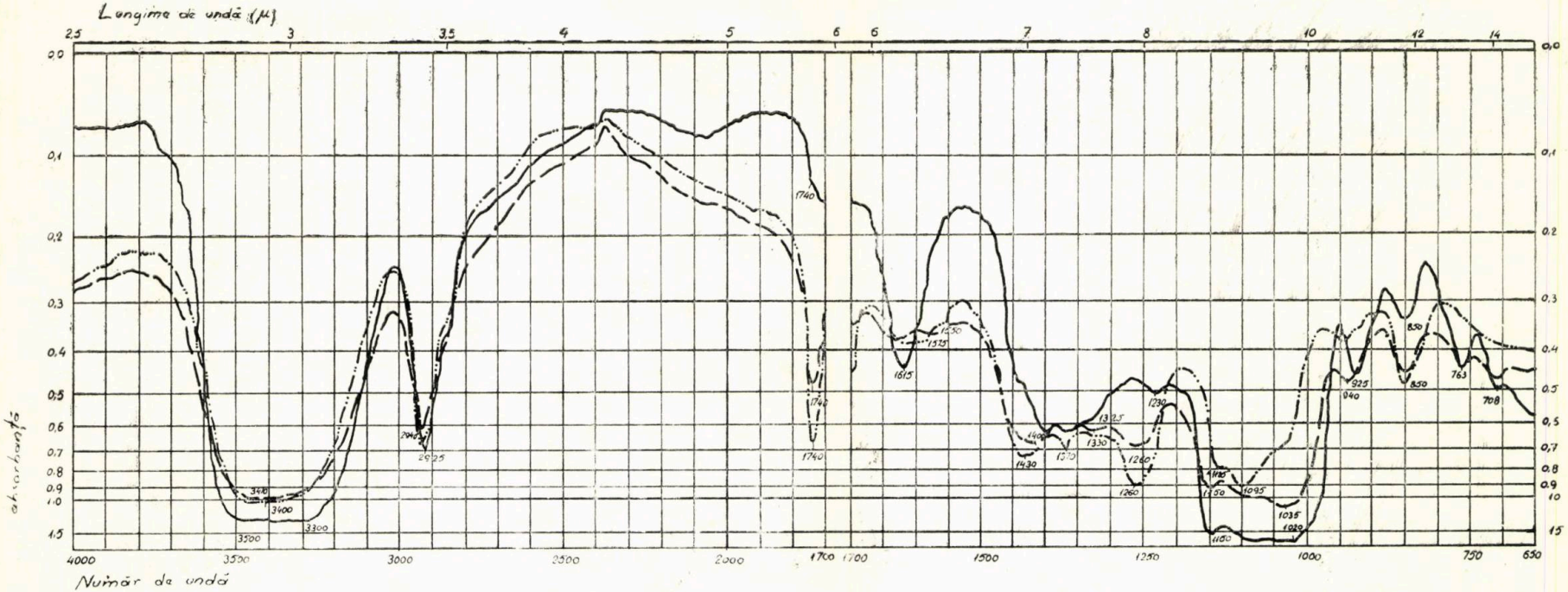
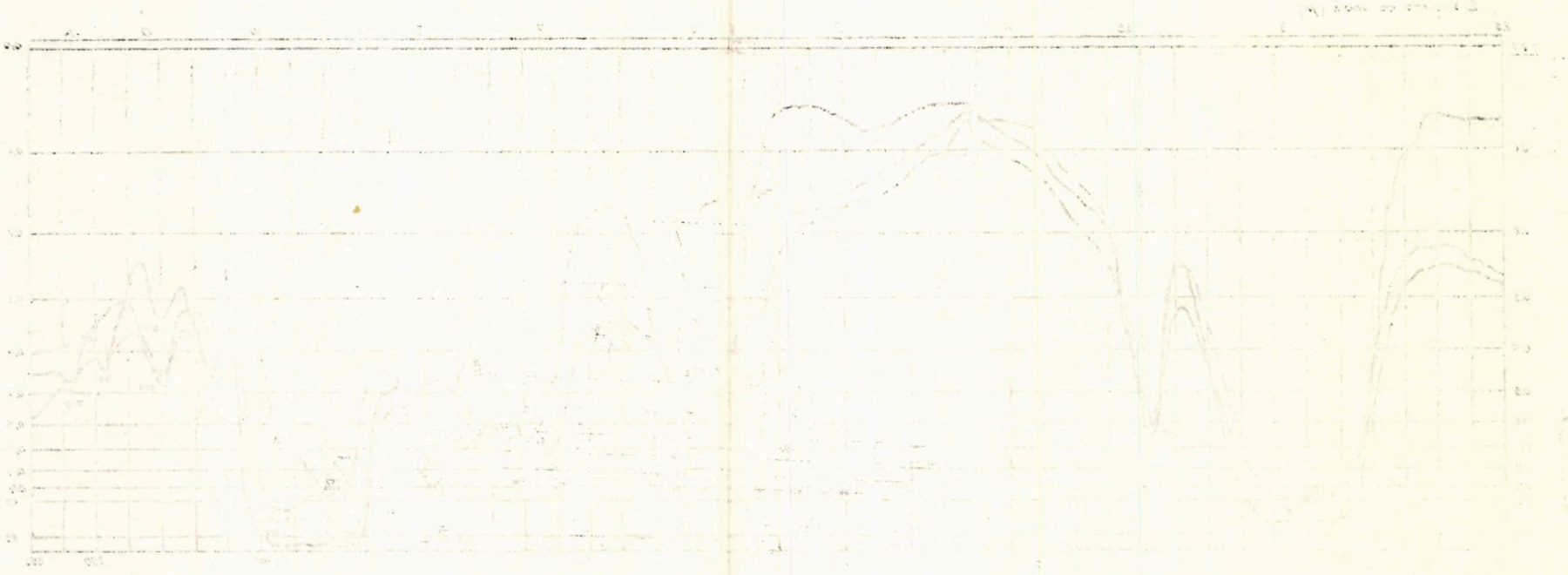


Fig. 6. — Spectrograme reprezentative pentru seria A + PAV — proba *I* A + PAV; - - - proba *VI* A + PAV; —, . — proba *XI* A + PAV.



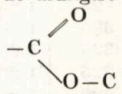
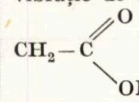
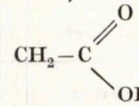
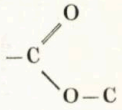
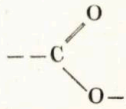
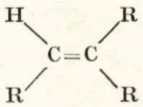
Nr. crt.	Probe				Maxime în baza de absorbţie cm^{-1}						
1	1 437	1 380	1 340	1 250	1 170	1 000	920	865	770	710	
2	1 435		1 325			1 140	1 095	920	850		650
3	1 420		1 340	1 230		1 110	1 050	930	865		680
4	1 425	1 385		1 240	1 175		980				710
5	1 425			1 240		1 130	1 050	950	870		720
6	1 440		1 320	1 245		1 120		915		765	650
7	1 400	1 370	1 325	1 232	1 150	1 075	1 020	925	850	765	708
8	1 405	1 365	1 325	1 255	1 150	1 075	1 040	940	855	765	710
9	1 405	1 365	1 325	1 250	1 150	1 080	1 028	928	850	763	710
10	1 410	1 370	1 328	1 260	1 150	1 080	1 040	940	850	760	710
11	1 405	1 370	1 325	1 260	1 150	1 075	1 040	940	850	760	710
12	1 415	1 370	1 325	1 260	1 150	1 075	1 035	940	850	760	710
13	1 420	1 370	1 325	1 260	1 140	1 080	1 030	932	850	760	708
14	1 415	1 370	1 320	1 260	1 140	1 075	1 025	935	850	760	710
15	1 430	1 370	1 325	1 260	1 140	1 080	1 035	940	850	760	710
16	1 430	1 370	1 325	1 260	1 140	1 090	1 045	940	850		718
17	1 430	1 370	1 320	1 260	1 135	1 095	1 045	945	850		715

Tabelul 2

Componentele spectrogramelor substanţelor iniţiale

Nr. crt.	Formula chimică	Frecvenţa vibraţiei cm^{-1}	Tipul vibraţiei şi grupa (legătura) corespunzătoare
1	Amidon	3 650	vibraţii ale grupei CH asociat
	a. Amiloza	3 125	şi neasociat
		2 950	vibraţii ale grupei CH
		1 650	apă
		1 470	vibraţii datorite legăturilor C—C într-un ciclu de 6 atomi
		1 437	deformare CH_2
	b. Amilopectina	1 380	deformare CH
		1 340	deformare OH în plan
		1 319	deformare OH sau CH_2
		1 250	deformare OH sau CH_2
		1 170	neatribuit
		1 000	alungire a legăturii C——OH
		865	deformare în plan a grupei CH_2
		770	vibraţie simetrică de inel
		710	vibraţie datorită legăturii C—C

continuare tabel 2

Nr. crt.	Formula chimică	Frecvenţa vibraţiei cm^{-1}	Tipul vibraţiei şi grupa (legătura) corespunzătoare
2	Seu $CH_2-OCOC_{17}H_{33}$ | $CH-OCOC_{15}H_{31}$ | $CH_2-OCO(CH_2)_7CH=$ $=CH(CH_2)_7CH_3$ oleopalmitostearină (23%) palmitodioleină (15%) stearodioleină (17%) tristearină (11%) palmitodistearină oleodipalmitina	3 500	urme de apă sau grăsime parţial hidrolizată, constituind grupe C–OH
		2 990	vibraţie de alungire asimetrică a grupei CH_2
		2 980	vibraţia de alungire simetrică a grupei CH_2
		1 740	vibraţie de alungire a grupei esterice 
		1 475	vibraţie de deformare a grupei CH_2 din restul alchilic $-CH_2-CH_2-CH_2$
		1 425	vibraţie de deformare a grupei 
		1 385	vibraţie de deformare a grupei 
		1 240	vibraţie simetrică a grupei esterice 
		1 175	vibraţie asimetrică a grupei esterice 
		980	vibraţii în dimeri 
		710	vibraţii C–C, deformare în plan

continuare tabel 2

Nr. crt.	Formula chimică	Frecvența vibrației cm^{-1}	Tipul vibrației și grupa (legătura) corespunzătoare
3	Glicerina $CH_2--C--CH_2$ OH OH OH	3 430 2 980 1 640 1 420 1 340 1 230 1 110 1 050 1 000 930 865 680	vibrații ale grupei OH asociat și neasociat vibrații ale grupărilor CH și CH_2 apă vibrația de deformație CH_2 vibrația de deformație OH vibrația de deformație OH sau CH_2 vibrația de alungire a legăturii C--OH (alcoolii secundari) vibrația legăturii C--C vibrația de alungire a legăturii C--OH (alcooli primari) vibrații de alungire a legăturii C--C vibrația de deformare a grupei CH_2 vibrația de deformare a grupei OH
4	Alcool gras sulfatat $CH_3(CH_2)16-CH_2-O-SO_3Na$ (sare de sodiu a sulfatului alcoolului octadecilic)	3 450 2 950 1 725 1 560 1 425–1 465 1 240 1 130 1 060 950 870 720	vibrații ale apei vibrații CH apă neatribuit datorită grupării $O-SO_3Na$ și deformația grupei CH_2 datorită grupării $-O-SO_3Na$ neatribuită vibrația legăturii C--C vibrația legăturii C--C deformația legăturii CH_2 vibrația legăturii C--C
5	Polialcool vinilic $\left[CH_2-CH(OH)\right]_n$	3 500–3 050 2 940	vibrații OH asociat și neasociat vibrația grupei CH
		1 715 1 435 1 325 1 140 1 095 920 850 700 650	apă vibrația grupei CH_2 vibrația de deformare a legăturii OH vibrația de alungire a legăturii C--OH vibrația legăturii C--C vibrația de alungire a legăturii C--C vibrația de deformare a grupei CH_2 deformare în afara planului a grupei OH

Aceste constatări au dus la concluzia că îmbinarea adezivilor în peliculă este de tip adeziune și nu implică modificări ale grupărilor chimice.

În baza analogiei de structură între materialul fibros cercetat și adezivul de bază al apreturilor, s-a extins concluzia analizei în infraroșu pentru pelicule și asupra îmbinării apretului cu suportul de natură celulozică, demonstrînd că *procesul de încleiere are caracter predominant fizic, de adeziune.*

3. Caracteristicile peliculelor

Cercetarea caracteristicilor peliculelor s-a făcut în scopul detectării influenței pe care o exercită comportarea reologică a apreturilor și condițiile de încleiere asupra acestora, pentru a putea extinde constatările privitoare la pelicula independentă asupra comportării și caracteristicilor probabile ale peliculei fixate pe suportul textil.

Cercetările s-au extins asupra masei specifice a peliculelor, a proprietăților lor tensionale și a posibilității de îndepărtare prin dizolvare în apă.

Masa specifică a fost considerată drept principala caracteristică fizică, capabilă să oglindească particularitățile de structură ale variantelor de apreturi.

După condiționare inițială, s-a determinat masa specifică prin metoda picnometrică, folosind ca mediu toluenul cu $\gamma = 0{,}866$ g/cm^3.

Datele obținute se prezintă în tabelul 3.

Tabelul 3

Variante	Apret	γ g/cm^3	Varianta	Apret	γ g/cm^3
P + PAV	*I*	1,150	A + PAA	*I*	1,373
	II	1,224		*II*	1,282
	III	1,111		*III*	1,462
	IV	1,017		*IV*	1,315
	V	1,039		*V*	1,228
	VI	1,010		*VI*	1,272
	VII	1,156		*VII*	1,339
	VIII	1,185		*VIII*	1,654
	IX	1,220		*IX*	1,767
	X	1,176		*X*	1,438
	XI	1,202		*XI*	1,132

Din datele tabelului se observă tendința de scădere a masei specifice la variantele corespunzătoare substanțelor pure și la variantele *V*, *VI*, care au prezentat și sinereză intensă, iar filmele au avut porozitate mare.

Cercetarea proprietăților tensionale ale peliculelor la diferite umidități relative a evidențiat scăderea tenacității simultan cu creșterea umidității atmosferice, care a acționat ca lubrifiant în pelicula higroscopică.

Determinările s-au făcut asupra loturilor de cîte 20 probe de fîșii de pelicule cu latura 2 mm, de grosime constantă. Umiditățile relativ diferite s-au realizat în exicator cu soluții SO_4H_2 — la diferite concentrații (după S o m m e r concentrația acidului de 35,0%, 33,7% și 30,8% a permis obținerea valorilor de 65%, 70% și 75%).

Distrugerea prin tensionare s-a produs pe dinamometrul Schopper pentru fibre, în următoarele condiții: distanța între cleme 10 mm, probă fără pretensionare, viteza de solicitare reglată încît ruperea să se producă în 20 secunde.

Datele obținute se prezintă în tabelul 4.

Tabelul 4

Variantă apret	Parametri-peliculă	Amestec adezivi în apret					
		A + PAV			A + PAA		
		Umiditate relativă a aerului φ(%)					
		65	70	75	65	70	75
I	*T*	2,00	2,55	2,30	1,88	3,06	2,91
	λ	4,60	4,00	2,50	2,33	3,20	1,33
II	*T*	2,15	1,41	1,37	3,13	3,92	3,90
	λ	10,00	8,20	3,00	2,00	3,00	3,60
III	*T*	0,48	1,72	0,26	2,12	3,46	2,00
	λ	3,00	3,00	2,00	2,00	2,80	3,20
IV	*T*	0,59	0,60	0,66	2,61	2,50	2,42
	λ	2,33	3,00	2,00	2,30	2,00	2,60
V	*T*	0,80	0,80	0,58	1,55	1,70	1,41
	λ	3,00	2,33	2,60	2,80	3,00	2,80
VI	*T*	0,12	0,52	0,32	0,94	1,98	1,36
	λ	3,66	2,20	3,00	2,60	3,60	3,20
VII	*T*	0,34	0,35	0,20	0,40	0,81	0,47
	λ	6,00	3,00	4,00	2,60	2,30	4,00
VIII	*T*	0,91	1,75	1,03	0,48	0,82	0,65
	λ	8,00	4,00	5,00	2,60	2,20	3,20
IX	*T*	1,46	2,25	1,05	0,57	0,96	0,50
	λ	16,60	8,10	13,00	3,40	2,20	3,00
X	*T*	1,40	2,35	1,18	1,41	1,75	1,10
	λ	18,00	20,00	23,20	3,20	2,20	3,20
XI	*T*	2,12	3,05	2,24	1,76	1,90	1,60
	λ	40,00	40,00	46,40	4,80	3,50	4,50

Modificarea raportului tenacitate-alungire s-a constatat că este influenţată de structura peliculei, respectiv de particularităţile reologice ale apreturilor.

Creşterea tenacităţii simultan cu alungirea apare începînd cu variantele *VII—VIII*, obţinute din apreturi mai fluide, stabile şi omogene.

Cercetările efectuate asupra variantelor de fire încleiate cu Polotex şi Tylosă au evidenţiat faptul că la firele din fibre scurte nu interesează creşterea nelimitată a tenacităţii şi alungirii peliculei, ci numai creşterea lor în limite apropiate de parametrii proprii ai firului, pentru a obţine un ansamblu omogen peliculă-fir, care să răspundă unitar faţă de acţiunea solicitărilor.

Posibilitatea îndepărtării apretului de pe fire s-a testat pentru a prestabili comportarea lor în procesele de finisare. Determinarea acestei caracteristici s-a făcut prin cronometrarea timpului în care se absoarbe pe pelicula de apret o picătură de apă la 20° sau timpul de dizolvare în apă la 90°C a unei porţiuni determinate de peliculă.

Datele înserate în tabelul 5 reprezintă aproximativ variaţia capacităţii de înmuiere a peliculei în contact cu apa la temperatura de 20°C, la diferite variante de pelicule, datorită variaţiei simultane a acestei capacităţi, funcţie de grosimea peliculei şi de caracteristicile reologice ale apreturilor din care acestea s-au obţinut.

Tabelul 5

Varianta apret	Timp înmuiere (s)		Grosimea medie (mm)	
	A + PAV	A + PAA	A + PAV	A +PAA
I	53,0	76,00	0,0484	0,1040
II	49,0	69,00	0,0708	0,0700
III	24,0	28,00	0,2000	0,0595
IV	21,6	22,80	0,0569	0,0623
V	7,0	24,50	0,0455	0,0563
VI	10,0	11,00	0,0808	0,0370
VII	11,4	22,00	0,0822	0,0620
VIII	23,0	20,00	0,1630	0,0418
IX	25,0	19,00	0,0905	0,0487
X	20,0	15,00	0,0868	0,0347
XI	5,0	2,25	0,0450	0,0306

4. Apreciere finală

1. Cercetarea caracteristicilor fundamentale ale peliculelor din apreturi din amestec de adezivi a relevat faptul că practica utilizată în cercetarea de laborator sau uzinală prin care se consideră optimă înlocuirea amidonului în proporţie de 30% cu adezivi sintetici, nu corespunde variantei optime.

2. Particularitățile comportării reologice a apreturilor cercetate, indică drept optime, după proprietățile peliculelor obținute, apreturile din variantele *II, III, VIII...XI* care conțin un adaus de adezivi sintetic în proporție de 10, 20, 70...100% pentru amestecul A + PAV și *III, IV, VIII... ...XI* respectiv 20, 30 și 60...100% adezivi sintetici pentru seria A + PAA.

3. În funcție de exigențele impuse urzelii încleiate, care prin calitatea atinsă poate justifica economic adoptarea unei anumite rețete, această adoptare se va face din zona optimă cu conținut redus sau optimă cu conținut ridicat de adeziv sintetic.

Primită la 9 mai 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de țesătorie

BIBLIOGRAFIE

1. Воюцкий С. С., *Автоадгезия и адгезия высокополимеров.* Ростехиздат, М., 1960.
2. Дримберг А. И., *Технология пеликулогенных веществ.* Госхимиздат, Л., 1948.
3. Avram M., *Spectroscopia în infraroșu aplicată în chimia organică.* Ed. tehn., Buc., 1966.
4. Bouriot P., Delestang F., *Étude par spectroscopie infrarouge de quelques facteurs agissant sur la structure cristalline des poliamides, en particulier le Nylon.* Bull. I.T.F., 21, *131*, 545–554 (1967).
5. Ștefănescu I., Marchiș A., Marchiș O., *Studiu asupra caracteristicilor peliculelor de apret pe bază de amidon și influența acestora asupra caracteristicilor firelor de urzeală.* Bul. Inst. polit. Iași, VIII (XII), *1–2* (1962).

RECHERCHES SUR LES FILMS D'ENCOLLAGE OBTENUS À PARTIR DE MÉLANGES TYPE AMIDON ET SYNTHÉTIQUES

(Résumé)

La recherche des films obtenus des colles d'encollage est utilissé comme méthode d'interprétation de certains phénomènes définitoires du processus d'encollage et d'optimisation de celui-ci.

La formation des films obtenus à partir d'adhésifs purs et de mélange d'adhésifs ess expliquée par la théorie d'autoadhésion et d'adhésion appliqueé à la dispersion de polymèret qui n'est autre chose que la colle.

On a abordé l'étude des films par spectroscopie en infrarouge. Dans le cas de mélanges d'adhésifs type amidon et polyalcool vinylique ou amidon et polyacrylamide, on n'a pas signalé l'apparition de nouvelles bandes d'absorbtion, ni de différences d'intensité. La modification des spectrogrammes s'explique par la variation de la concentration des composants seulement.

Cela a permis de formuler la conclusion que l'assemblage des adhésifs dans le film est un phénomène d'adhésion et ne comporte pas de modifications des groupements chimiques.

En considérant l'analogie de structure entre la matière fibreuse et le composant de base des colles, la conclusion énoncée ci-dessus est étendue sur l'assemblage de la colle avec le fil de nature cellulosique, ce qui démontre que l'encollage est un processus à caractère physique, d'adhésion.

On a étudié ensuite les caractéristiques tensionnelles des films, la possibilité de les enlever par dissolution et on a formulé des indications concernant les recettes d'encollage à base de mélange d'adhésifs type amidon et synthétiques.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—4, 1973
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 677.84

CONTRIBUŢII LA VOPSIREA FIBRELOR SINTETICE ÎN CÎMP ELECTRIC DE ÎNALTĂ FRECVENŢĂ

DE

FLORIN VĂLU, OTILIA MÂLCOMETE şi AURELIA NISTOR

1. Introducere

Extinderea posibilităţilor de utilizare a fibrelor sintetice în diferite sectoare industriale a influenţat producţia mondială a tipurilor de fibre care se pretează la noi îmbunătăţiri [1].

Pe această cale a început să se dezvolte rapid producţia de fibre poliesterice şi poliacrilonitrilice, în timp ce producţia de fibre poliamidice deşi continuă să crească, are o pondere mai scăzută [2], [3]. Pe piaţa mondială au început să se afirme tot mai mult fibrele polipropilenice, care şi-au găsit largi domenii de utilizare în industria producătoare de bunuri de consum [4].

Este cunoscut faptul că fibrele sintetice hidrofob-hidrofile (p. a., p.a.n.) şi hidrofobe (p.e., p.p.) [5] se umflă puţin în apă, în schimb, un colorant neionic, numai dispersat în apă se dizolvă în fibrele sintetice ca într-un solvent solid. Posibilitatea coloranţilor de dispersie de a se dizolva în fibre sintetice este cu atît mai mare cu cît fibra este mai hidrofobă [6].

Pentru coloranţii de dispersie, cei mai buni solvenţi sînt fibrele poliesterice, fibrele poliamidice şi poliacrilonitrilice fiind solvenţi mai slabi [7]. Pentru fibrele hidrofob-hidrofile sînt caracteristice sistemele tinctoriale ionice (fibre poliamidice-coloranţi acizi; fibre poliacrilonitrilice-coloranţi cationici) cît şi neionice (fibre poliamidice, poliesterice, poliacrilonitrilice, polipropilenice-coloranţi de dispersie) [8]. Cu creşterea caracterului hidrofob, creşte şi afinitatea fibrelor pentru coloranţii neionici (fibre poliesterice, polipropilenice-coloranţi de dispersie) [9].

Mecanismul vopsirii fibrelor sintetice cu coloranţi de dispersie constă în transferul colorantului din dispersia apoasă spre fibră, pe calea soluţiei saturate de colorant [10]. Din această soluţie saturată, colorantul se dizolvă în masa fibrei; echilibrul cu precipitatul fiind deranjat se dizolvă o nouă cantitate de colorant, care trece de asemenea în fibră şi procesul se reia.

În stabilirea legăturilor colorant-fibră, un rol important este atribuit la fibrele poliamidice, grupelor —CONH— [11]; la fibrele poliacrilonitrilice, grupelor —C≡N (interacţiuni dipol—dipol [12]; la fibrele polipropilenice nemodificate, forţelor Van der Waals [13] şi la fibrele polipropilenice modificate, conţinutului de metal [14]...[17].

Desfăşurarea cinetică a procesului tinctorial este condiţionată atît de prezenţa acestor grupe reactive, cît şi de structura compactă, împachetarea strînsă a macromoleculelor. Datorită structurii compacte şi caracterului hidrofob (umflare redusă) fibrele sintetice au o permeabilitate mică pentru coloranţi şi deci o viteză redusă de vopsire. Permeabilitatea variază cu tipul fibrei şi deci cu structura ei supramoleculară, şi anume raportul cristalin-amorf şi orientarea macromoleculelor.

Sînt cunoscute [18] căile clasice de mărire a vitezei de vopsire ; cu acceleratori, prin ridicarea temperaturii, prelungirea duratei de vopsire, alegerea de coloranți cu moleculă mică etc.

Ținînd seama de particularitățile sistemelor tinctoriale, de randamentul coloristic nu întotdeauna satisfăcător, de consumul de energie pentru obținerea temperaturilor ridicate și de structura mai mult sau mai puțin compactă, specifică fibrelor sintetice, s-a întreprins un studiu sistematic privind intensificarea, îmbunătățirea transferului de masă în procesul de vopsire a fibrelor sintetice (p.a. ; p.a.n. ; p.p.) cu ajutorul cîmpului electric de înaltă frecvență, în scopul realizării unor vopsiri pătrunse și uniforme.

Vopsirea materialelor textile, ca și celelalte procese din finisarea textilă, face parte din procesul general de transfer de masă, din soluție spre materialul textil. Procesul de transfer de masă este format din procese parțiale specifice, determinate de natura fibrei, caracteristicile soluțiilor, temperatură, etc. [18]. Aceste procese parțiale au loc în soluție, în stratul limită de la suprafața fibrei și în fibră.

Dacă pentru procesul parțial de transfer din soluție spre suprafața exterioară a fibrei se pot aplica diferite metode curente de intensificare a procesului, pe cale chimică, termică, mecanică, termohidromecanică (prin strat fluidizat), pentru difuziunea de la suprafața fibrei spre interiorul e sînt necesare metode speciale mai energice. De altfel aceasta este faza procesului de transfer care se desfășoară cu cea mai mică viteză și deci acțiunile energice asupra lui trebuie orientate pentru a mări viteza întregului proces.

Filmul, pelicula, stratul limită de la suprafața fibrei constituie unul dintre principalele obstacole în procesul de difuziune, la care se adaugă și structura fibrelor sintetice care se caracterizează printr-un grad înaintat de împachetare și orientare. Modificarea permanentă, micșorarea grosimii sau chiar distrugerea unui asemenea strat, creează premizele creșterii vitezei de difuziune, a uniformizării, a gradului de pătrundere și în ansamblu a reducerii duratei procesului de vopsire.

În cazul fibrelor poliamidice, cu toate că repartiția colorantului are loc în toată masa fibrei, iar legăturile secundare nepolare ce se stabilesc între colorant și macromoleculele fibrei datorită razei mici de acțiune facilitează migrarea colorantului în fibră și repartiția lui uniformă, independent de neuniformitățile structurale, există totuși tendința fixării pe suprafața fibrei a particolelor solide de colorant ceea ce determină practic o rezistență redusă la frecare în special la culorile deschise. Acest inconvenient reflectă însă și stabilitatea insuficientă a dispersiilor concretizată prin asociate în dispersia apoasă, asociate ce tind să se formeze și pe fibre, cu creșterea concentrației colorantului și a temperaturii [19]. Prin acțiunea uniformă, în ambele sensuri, la frecvența ridicată a cîmpului electric de înaltă frecvență s-au urmărit tocmai aceste obiective. Prin aplicarea cîmpului electric de înaltă frecvență, procesul de vopsire poate fi condus la temperaturi mai mici decît cele uzuale (sub 100°C) și nu numai cu coloranți ultradispersi [20].

Spre deosebire de alte sisteme tinctoriale, pentru sistemul fibre poliacrilonitrilice—coloranți cationici, fibrele reprezintă o componentă variabilă a cărei influență poate fi corectată. Diferitele tipuri de fibre poliacrilonitrilice se deosebesc atît prin natura și numărul grupelor anionice de la capătul macromoleculelor (grupe dependente de inițiatorul polimerizării) cît și prin structura macromoleculei însăși, dependentă de comonomerii folosiți. Cele două aspecte influențează procesul de vopsire și din punct de vedere al capacității tinctoriale cît și al cineticii [21]. Cu cît macromoleculele sînt mai lungi cu atît ele vor avea grupe acide mai puține pe unitatea de greutate și deci vor lega cantități mai mici de coloranți cationici, și de asemenea cu cît împachetarea macromoleculelor este mai compactă și cantitatea de monomer mai mică, cu atît accesibilitatea colorantului este mai redusă [22]. Cîmpul de înaltă frecvență poate avea o acțiune de modificare a structurii fibrei.

Pe de altă parte, ținînd seama de faptul că și pentru acest sistem tinctorial (fibră p.a.n. — colorant cationic) procesul de vopsire se desfășoară după aceleași procese parțiale de transfer, cîmpul electric de înaltă frecvență micșorează stratul limită concentrat de pe suprafața fibrei îmbunătățind difuzia în fibră și intensificînd astfel procesul de vopsire, fără a mai fi necesară prezența în soluție a egalizatorilor (agenților de frînare — cationici sau anionici).

Pentru coloranții de dispersie, fibrele poliacrilonitrilice sînt solvenții cei mai slabi, cu valori de saturație reduse, care pot fi îmbunătățite prin adaos de agenți de umflare. Însă asemenea vopsiri au rezistențe mici la tratamente umede și frecare, tipice vopsirilor de suprafață [21]. Cu ajutorul cîmpului electric de înaltă frecvență, care are o acțiune intensă, uniformă și de profunzime, chiar fără adaos de agenți chimici se pot obține vopsiri pătrunse. Datorită acțiunilor sale multiple, cîmpul electric poate substitui ridicarea temperaturii, aplicată uneori, în vederea creșterii epuizării.

Dacă pentru celelalte fibre sintetice (poliesterice, poliamidice, poliacrilonitrilice) există procedee industriale corespunzătoare obținerii paletei mari de nuanțe, unui randament coloristic ridicat, unor rezistențe acceptabile și uniformității procesului de vopsire, pentru fibrele polipropilenice, nou apărute, procesul de vopsire ridică încă probleme. Lipsa unor grupe polare cu funcția de centre de vopsire cît și a permeabilității reduse pentru coloranți, impun modificarea lor în scopul introducerii grupelor receptoare pentru coloranți sau a unor cantități mici de metal (Al, Cd, Ca, Mg, Ni, Pb, Sn, Ti, Zn), care formează complecși colorant-metal [23]...[27]. Creșterea permeabilității prin acțiunea cîmpului electric de înaltă frecvență ar constitui o altă cale de activare a procesului de vopsire.

Posibilitatea vopsirii fibrelor polipropilenice nemodificate este încă limitată la nuanțe pastel sau medii și cu rezistențe medii la lumină [28].

Luînd în considerare faptul că pentru fibrele sintetice, coloranții de dispersie reprezintă o clasă general aplicabilă, cercetările au fost orientate spre utilizarea acestei clase de coloranți, asupra căreia cîmpul electric de înaltă frecvență are o acțiune de dispersare și de uniformizare a procesului de vopsire.

În procedeele tinctoriale obişnuite de vopsire, stabilitatea dispersiilor depinde de felul agitării, de temperatură, de agenţii de dispersare şi are ca scop asigurarea unor vopsiri uniforme. Fără agenţi de dispersare şi fără consum suplimentar de energie calorică sau mecanică pentru agitare, cîmpul electric de înaltă frecvenţă poate asigura pe toată durata procesului de vopsire menţinerea constantă a dispersităţii coloranţilor.

2. Partea experimentală

a) Studiul comportării fibrelor sintetice în procesul de vopsire sub acţiunea cîmpului electric de înaltă frecvenţă s-a urmărit pe o instalaţie de înaltă frecvenţă de parametri : frecvenţă 6...21 MHz, putere 2kW, tensiune 5 kW, intensitatea curentului anodic 1000 mA, distanţa între plăcile condensatorului 5...170, mm. Experimentările au fost efectuate la frecvenţa de 17 MHz, distanţa între plăci 70 mm, intensitatea de 350 mA, cu şase coloranţi, tabelul 1 [29], pe următoarele tipuri de fibre : poliamidă 6 „relon", poliacrilonitrilică „melana", polipropilenică tip „*C*".

În prealabil fibrele au fost degresate şi apoi supuse procesului de vopsire, în următoarele condiţii : hidromodul 1 : 100, concentraţia colorantului 3 %, temperatura 70°C ; durata de vopsire 30 minute ; fără adaosuri.

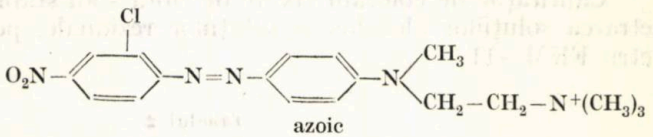
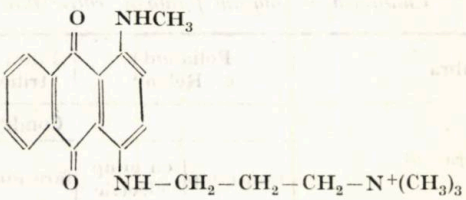
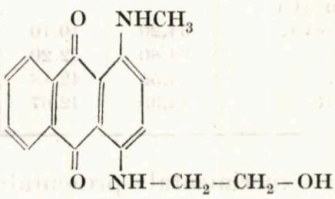
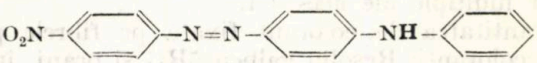
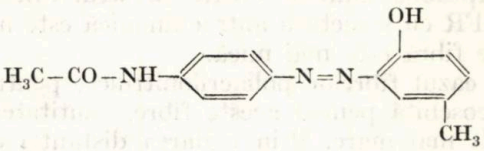
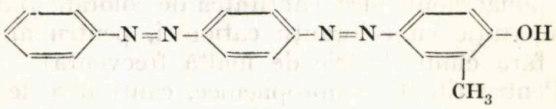
Materialul textil aşezat între plăcile condensatorului generatorului electric de înaltă frecvenţă este supus unei acţiuni perpendiculare a cîmpului electric de înaltă frecvenţă, care are efecte mai bune asupra modificării formei şi structurii stratului limită decît acţiunea paralelă cu stratul de material textil. Alternanţa schimbării polarităţii cîmpului electric de înaltă frecvenţă favorizează formarea unui strat mai puţin compact şi asigură o mai bună dispersare şi uniformizare a dispersiilor de colorant. Frecvenţa schimbării polarităţii cîmpului electric de înaltă frecvenţă influenţează decisiv cele trei procese : de modificare a structurii stratului limită, de dispersare şi de degazare (desaerare) care au ca rezultat o mai bună pătrundere a colorantului în fibră.

Prin acţiunea cîmpului electric de înaltă frecvenţă asupra fibrelor sintetice în mediu apos, se realizează o „afînare" a structurii supramoleculare a acestora, concomitent cu creşterea gradului de dispersare şi a uniformizării dispersiei de colorant.

Asemenea procese sînt însoţite şi de încălzirea materialului textil dintre plăcile condensatorului de înaltă frecvenţă, datorită pierderilor dielectrice. La intensificarea procesului de vopsire contribuie şi această căldură atît sub forma cunoscută de activare termică cît şi prin eliberarea gazelor incluse în dispersie şi în materialul textil.

Pentru izolarea acţiunii termice, determinată de cîmpul electric de înaltă frecvenţă, experimentările au fost conduse la durate scurte ale procesului de vopsire şi la temperaturi joase în comparaţie cu cele uzuale de vopsire, deşi reducerea temperaturii influenţează negativ procesul de difuzie al colorantului în fibră, datorită tendinţei de asociere a acestuia. Efectuarea experimentărilor în condiţii defavorabile determinate de micşorarea temperaturii

Tabelul 1

Nr. crt.	Denumirea colorantului	C I	Structura chimică [29]
1	Astrazon roșu GTL	Roșu bazic 18	 azoic
2	Astrazon albastru 5 GL	Albastru bazic 45	 antrachinonic
3	Celliton albastru FFR	Albastru de dispersie 3	 antrachinonic
4	Resolin oranj 5R	Orajn de dispersie 1	 azoic
5	Resolin galben G	Galben de dispersie 3	 azoic
6	Resolin galben 5R	Galben de dispersie 7	 bisazoic

și de tendința de asociere a colorantului au scos în evidență acțiunea cîmpului electric de înaltă frecvență.

În vederea comparării datelor experimentale, determinările au fost efectuate cu și fără cîmp electric de înaltă frecvență la aceiași parametri ai procesului de vopsire.

Cantitățile de colorant fixate de fibră s-au stabilit indirect prin colorimetrarea soluțiilor alcoolice a soluțiilor reziduale, pe un electro-fotocolorimetru FKM—11.

Tabelul 2

Cantitatea de colorant fixată de către fibră (10^4 *g col/g fibră*)

Fibra	Poliamidă 6 „Relon"		Fibra poliacrilonitrilică „Melana"		Polipropilenă tip „C"	
Colorantul	Condiții de vopsire					
	fără cîmp	cu cîmp electric	fără cîmp	cu cîmp electric	fără cîmp	cu cîmp electric
Astrazon roșu GTL	—	—	67,75	112,5	—	—
Astrazon albastru 5GL	—	—	75,00	110,00	—	—
Celliton albastru FFR	34,20	40,10	24,60	26,50	21,50	25,87
Resolin oranj 5R	34,80	42,20	26,25	27,13	22,25	27,62
Resolin galben G	34,55	42,18	28,13	28,25	—	—
Resolin galben 5R	34,30	42,67	28,45	29,12	—	—

Din datele experimentale prezentate în tabelul 2, rezultă pentru cele trei tipuri de fibre sintetice, o creștere a cantității de colorant adsorbită pe fibră în cazul aplicării cîmpului electric de înaltă frecvență ca urmare a acțiunilor multiple ale acestuia.

Cantitatea de colorant fixată pe fibrele poliamidice este mai mare pentru coloranții Resolin galben 5RG și oranj, în cîmp de înaltă frecvență, probabil datorită structurii liniare, deci unor molecule mai puțin voluminoase, ușor adaptabile fantelor create în structura fibrei. Colorantul Celiton albastru FFR cu structura antrachinonică este mai voluminos, deci cantitatea fixată de fibră este mai mică.

În cazul fibrelor poliacrilonitrilice, pentru coloranții cationici cu afinitate deosebită pentru aceste fibre, cantitatea de colorant fixată de fibră este mult mai mare. Prin reglarea distanței dintre plăcile condensatorului se pot asigura vopsiri uniforme. Pentru coloranții de dispersie aplicați pe fibrele poliacrilonitrilice, cantitatea de colorant fixată de fibră este mai mică, în comparație cu coloranții cationici, pentru ambele variante ale vopsirii (cu și fără cîmp electric de înaltă frecvență).

Pentru fibrele polipropilenice, cantitatea de colorant fixată cu și fără cîmp, este mai mare în cazul colorantului Resolin oranj 5R, din aceleași motive ca și la fibrele poliamidice.

b) S-a investigat și influența cîmpului electric de înaltă frecvență asupra structurii supramoleculare a fibrelor sintetice (vopsite și nevopsite) din punct de vedere al comportării tensionale, prin trasarea curbelor efort—alungire pe dinamometrul Faphegraf.

Este cunoscut faptul că atît structura moleculară a polimerului cît și cea supramoleculară au o influență hotărîtoare asupra rezistenței la tracțiune a fibrelor. La o structură mai ordonată a macromoleculelor față de axul longitudinal al fibrei sau la un grad mai înaintat de cristalinitate, rezistența fibrelor crește, iar alungirea scade, ca urmare a micșorării spațiilor dintre macromolecule și în consecință a creerii de forțe intermoleculare suplimentare între grupele polare ale fibrei [30]. Așa de exemplu la fibrele poliacrilonitrilice care sînt caracterizate prin grupe puternic polare —CN—cu înaltă electronegativitate, printr-o ordonare mai avansată a catenelor care duc la o structură regulată, se creează un număr ridicat de legături de hidrogen, care contribuie în mare măsură la creșterea rezistenței la tracțiune.

În cazul fibrelor relon, legăturile de hidrogen se formează între grupele —CO și NH— ale catenelor vecine (dacă distanța între acestea este mai mică de 3 Å).

La fibrele polipropilenice, forțele de coeziune sînt numai de tip van der Waals (forțe de dispersie).

Datorită structurii izotactice (95% fracțiuni izotactice), precum și a masei moleculare ridicate a polimerului (208 000) se creează numeroase forțe de coeziune care contribuie la rezistența ridicată a acestor fibre.

Comportarea la solicitările de tracțiune a fibrelor luate în lucru a fost studiată în curbele efort-alungire sub următoarele aspecte : sarcina și alungirea pînă la rupere, modulul inițial (Young) și limita de elasticitate.

În general pe curba efort-alungire a fibrelor, în regiunea pînă la limita de elasticitate, predomină deformații elastice, caracterizate prin îndreptarea catenelor moleculare și a rețelelor necristaline [31], [32]. Eforturile care depășesc pragul deformării elastice, produc alungiri foarte mari ale fibrei, la sarcini relativ mici apare deci fenomenul de curgere (fluaj). În această zonă însă, după îndepărtarea sarcinii deformatoare revenirea se face încet, în timp, și incomplet din cauza că o parte din forțele intercatenare s-au rupt și prin noua lor poziție s-au putut forma altele noi care frînează revenirea la lungimea inițială a fibrei ; apar deci deformațiile plastice.

Rigiditatea fibrelor sau capacitatea lor de a prelua sarcini mari, care să provoace deformații minime, este dată de valorile modulului de elasticitate (Young) în regiunea Hook [31].

Modulul inițial Young s-a calculat cu relația

$$E = \frac{\sigma}{A\varepsilon},$$

în care σ este efortul corespunzător pentru 1% din alungire, A — aria medie a secțiunilor transversale ale fibrelor. Limita de elasticitate sub sarcină s-a determinat din curbele efort-alungire, după metoda grafică M e r e d i t h [33].

Aceste caracteristici au fost urmărite pentru cele trei tipuri de fibre în variantele: fără cîmp, cu cîmp fără colorant și vopsite în cîmp, rezultatele fiind prezentate în tabelele 3, 4, 5.

Tabelul 3

Caracteristicile tensionale ale fibrelor poliamidice „Relon"

Varianta		Finețea den	A μm^2	Sarcina de rupere σ_r gf/fibră	Sarcina de rupere σ'_r gf/den	Alungirea la rupere ε_r (%)	Modulul inițial 10^8 dyne/cm²
Nevopsite	fără cîmp	3,72	362,8	21,1	5,68	39,8	125
	cu cîmp	3,72	362,8	19,9	5,35	39,60	121,1
Vopsite cu cîmp electric	colorantul 3	3,72	362,8	19,75	5,32	35,07	110,5
	colorantul 4	3,72	362,8	19,31	5,20	38,2	108,0
	colorantul 5	3,72	362,8	19,84	5,34	37,9	114,5
	colorantul 6	3,72	362,8	19,69	5,30	36,5	105,0

Din datele tabelului 4 rezultă, pentru fibrele poliacrilonitrilice supuse acțiunii cîmpului, o ușoară scădere a tenacității și o foarte mică creștere a alungirii, o scădere a modulului inițial, dar în același timp o creștere a limitei de elasticitate, fenomene prin care se explică o ușoară afînare a structurii supramoleculare.

Prin vopsirea fibrelor în cîmp electric de înaltă frecvență se constată o creștere a tenacității la rupere, în unele cazuri depășind valorile martorului și de asemenea o ușoară creștere a limitei de elasticitate față de martor, ca urmare probabil a formării de noi legături între colorant și fibră, care conduc la noi restructurări ale fibrei.

Aceleași fenomene apar în general și la fibrele poliamidice (tabelul 3).

La fibrele polipropilenice, nevopsite, dar supuse acțiunii cîmpului, scade puțin rezistența la rupere, iar la cele vopsite cu cîmp se remarcă fenomene similare fibrelor poliamidice și poliacrilonitrilice. Pentru ambele variante ale acțiunii cîmpului, limita de elasticitate se menține foarte ridicată (tabelul 5).

3. Concluzii

1. Acțiunea cîmpului electric de înaltă frecvență intensifică procesul de vopsire al fibrelor sintetice, la temperaturi și durate mai mici decît cele uzuale, fără adaosuri.

2. Fibrele polipropilenice nemodificate, tip „*C*", se pot vopsi cu coloranți de dispersie, în cîmp electric de înaltă frecvență, fără alte adaosuri.

3. Cantitatea de colorant legată de fibră este mai mare pentru vopsirile efectuate în cîmp electric de înaltă frecvență comparativ cu vopsirile efectuate în condiții normale la aceiași parametri.

Tabelul 4

Caracteristicile tensionale ale fibrelor poliacrilonitrilice „Melana"

Varianta		Finețea den	A_2 μm²	Sarcina de rupere σ_r gf/fibră	Sarcina de rupere σ_r' gf/den	Alungirea la rupere εr %	Modulul inițial 10^8 dyne/cm²	Limita de elasticitate σ_e gf/den	Limita de elasticitate $\Delta\sigma_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_r} 100$	Limita de elasticitate ε_e %
Nevop-site	fără cîmp	3,80	362,8	7,28	1,915	39,9	269	0,782	40,8	5,07
	cu cîmp	3,80	362,8	6,76	1,775	41,0	201	0,795	43,2	4,97
Vopsite în cîmp electric	colorantul *1*	3,80	362,8	7,52	1,975	34,9	311	0,822	41,6	4,3
	colorantul *2*	3,80	362,8	7,29	1,916	38,4	287	0,852	44,3	4,1
	colorantul *3*	3,80	362,8	8,28	2,17	37,0	290	0,850	38,9	4,7
	colorantul *4*	3,80	362,8	7,8	2,05	37,0	268	0,895	43,6	5,4
	colorantul *5*	3,80	362,8	6,67	1,75	33,5	252	0,930	37,9	3,48
	colorantul *6*	3,80	362,8	7,24	1,90	35,5	240	0,823	43,2	3,5

Tabelul 5

Caracteristicile tensionale ale fibrelor polipropilenice tip C

Varianta		Finețea den	A μm²	Sarcina de rupere σ_r gf/fibră	Sarcina de rupere σ_r' gf/den	Alungirea la rupere ε_r (%)	Modulul inițial 10^8 dyne/cm²	Limita de elasticitate σ_e gf/den	Limita de elasticitate $\Delta\sigma_e = \frac{\sigma_e}{\tau_r} 100$	Limita de elasticitate ε_e(%)
Nevop-site	fără cîmp	13,1	1 625	51,48	3,92	85,9	153,5	3,5	89,3	26,5
	cu cîmp	13,1	1 625	49,70	3,79	94,2	138,5	3,72	98,3	28,8
Vopsite cu cîmp	colorantul *3*	13,1	1 625	52,27	3,98	99,0	153,5	3,69	90,6	28,2
	colorantul *4*	13,1	1 625	54,39	4,15	96,1	169,0	3,48	85,8	27,0

4. Din studiul caracteristicilor fizico-mecanice analizate (rezistență și alungire la rupere, modulul inițial și limita de elasticitate), rezultă o ușoară afînare a structurii fibrelor prin tratamentul în cîmp electric de înaltă frecvență, iar prin procesul de vopsire se realizează o restructurare, fapt care conferă fibrelor caracteristicile martorului.

Primită la 12 mai 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Calistru E., *Tehnologia fibrelor sintetice.* E.D.P., Buc., 1966.
2. Filipescu I., Industria textilă, *2*, 73—77 (1973).
3. * * * Chemische Industrie, *3*, 143—147 (1970).
4. Greavu V., *Fibre textile din polipropilenă.* Centrul de documentare tehnică al I.U., Buc., 1973.
5. Cegarra J., Textil Research J., *37*, 343 (1967).
6. Grindea M. ș.a., *Noțiuni despre vopsirea fibrelor sintetice.* Centrul de documentare și publicații tehnice al M.I.U., Buc., 1972.
7. Carbonell J., American Dyestuff Rep., *51*, 17 (1965).
8. Rosenbaum S., Textil Research J., *33*, 899 (1963).
9. Cegarra J. e. a., Textil Research J., *36*, 134 (1966).
10. Bird C. L., J. Soc. Dyers and Colourists, *65* 139 (1955).
11. Peters H. e. a., J. Soc. Dyers and Colourists, *88*, 315 (1972).
12. Feichtmayr R. e. a., J. Soc. Dyers and Colourists, *77*, 626 (1961).
13. Bird C. L., J. Soc. Dyers and Colourists, *84*, 560 (1968).
14. * * * Brevet Anglia 1016248 (TRJ), *37 650* (1969).
15. Farber M., American Dyestuff Rep., *55* 536 (1966).
16. Turbak A., Textil Research J., *37*, 350 (1967).
17. Fiorini F., Tinctoria, *3*, 165 (1972).
18. Vălu F., Mâlcomete O., Bul. Inst. polit. Iași, XVII (XXI) *1—4*, s. VII (1971).
19. Grindea M., *Tehnologia vopsirii si imprimării.* E.D.P., Buc., 1968.
20. * * * Mittleitung Inst. für Textiltehnologie der Chemiefasern, *6*, 81 (1964).
21. Grindea M., Industria Textilă, *3*, 167—169 (1970).
22. Rădulescu S., *Prelucrarea fibrelor sintetice.* Ed. tehn., Buc., 1966.
23. * * * Spiner Weber Textilveredlung, *7*, 660 (1964).
24. * * * American Dyestuff Rep., **54**, *4*, 107 (1965).
25. Марозова И. и.с., Изв. выщ. учеб. зав., Техн. текст. пром., 1, 2, 41 и 93 (1971).
26. Hartley P., American Dyestuff Rep., *5*, 32 (1966).
27. * * * The Dyer, *2*, 66 (1960).
28. Alkan G. e. a., Kolorisztikai Ertesito, 14, *516*, 146 (1972).
29. * * * *Colour Index.* Ed. *IV.*
30. Mâlcomete O., Industria textilă, *1*, 19—25 (1973).
31. Meredith R., *The Mechanical Properties of Textile Fibres.* North Holl- and Publ. Co., Amsterdam, 1956.
32. Hearle J. W., Peters R, H., *Fibre Structure.* The Textile Institute, Butterworths, Manchester,—London, pp. 626—633, 1963.
33. Morton W. E., Hearle J. W., *Physical Properties of textile Fibres.* The Textile Institute, Butterworths, Manchester—London, pp. 271—274, 1962.

THE DYEING OF SYNTHETIC FIBRES UNDER THE ACTION OF A HIGH FREQUENCY ELECTRIC FIELD

(Summary)

This paper studied the intensification of mass transfer-diffusion of dyes in the dyeing of synthetic fibres (polyamide, polyacrylonitrile and polypropylene fibres) under the action of a high frequency field.

Experimental data show an increase of the dyeing yield without chemical auxiliaries for lower temperatures and times than the usual conditions, due to a loosening of the textile material.

The study of the tensile behaviour of synthetic fibres shows a change of supermolecular structure, that promotes the dyeing process. The values of the analysed characteristics remain generally in the same ranges than those for the initial samples.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—4, 1973
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 677.21

FOLOSIREA SPECTRELOR ÎN IR LA STUDIUL TRATAMENTELOR DE DEZINCRUSTARE A FIBRELOR DE BUMBAC

DE

RITA ZEIDMAN şi ELENA ILIESCU

Una din metodele cele mai eficace pentru determinarea structurii chimice a fibrelor şi în special a modificării structurii prin tratamentele la care sînt supuse, este metoda spectrelor de absorbţie în infraroşu.

Spectroscopia în infraroşu a găsit aplicaţii numeroase şi în studiile structurii celulozei native, regenerate şi modificate [2]...[6].

Pentru polizaharide este dificil de determinat vibraţiile normale specifice grupelor OH şi CH, datorită existenţei altora cu frecvenţe de absorbţie similare, care duc la maxime de absorbţie nedefinite clar. Prezenţa diferitelor grupări OH constituie un factor complicat, dar la aceasta trebuie adăugată existenţa unui număr mare de legături de hidrogen [7].

Posibilităţile radiaţiilor infraroşii de a stabili comparaţii şi de a face ipoteze asupra compoziţiei fibrelor textile [8], ne-a sugerat ideia folosirii lor pentru studierea structurii fibrelor de bumbac crud şi a celor dezincrustate parţial sau total.

Încercările efectuate pe fibrele de bumbac iranian crude şi dezincrustate, nu au evidenţiat modificări de grupe în urma acestor tratamente, deşi prin dedurizare şi depectizare s-au deblocat unele grupe hidroxilice ale celulozei. Aceasta se datorează unei insuficiente sensibilităţi a metodei.

Totuşi, efectuînd spectre cantitative în infraroşu, se poate calcula pentru fiecare tratament de dezincrustare indicele de cristalinitate al fibrei, care prin comparare cu cel al fibrei de bumbac crud, permite stabilirea unor concluzii referitoare la structură, date care se corelează cu altele stabilite anterior [8].

Spectrogramele au fost obţinute la Institutul de Chimie P. Poni din Iaşi, pe un spectrofotometru S.P. 100, respectiv 200 UNICAM, în intervalul de frecvenţă 650—3 600 cm^{-1}.

Materialul a fost mărunţit fin şi fărîmiţat între două plăci de sticlă cu granulaţie foarte fină şi apoi pastilat cu KBr (0,8 mg. material în 300 mg KBr).

Au fost supuse analizei, următoarele materiale : fibre de bumbac crud, fibre de bumbac depectizat, fibre de bumbac dedurizat-depectizat, fibre de bumbac dedurizat-decerat, fibre de bumbac decerat-depectizat, fibre de bumbac dedurizat-decerat-depectizat.

Fig. 1...3 reprezintă spectrele în infraroşu ale fibrelor studiate.

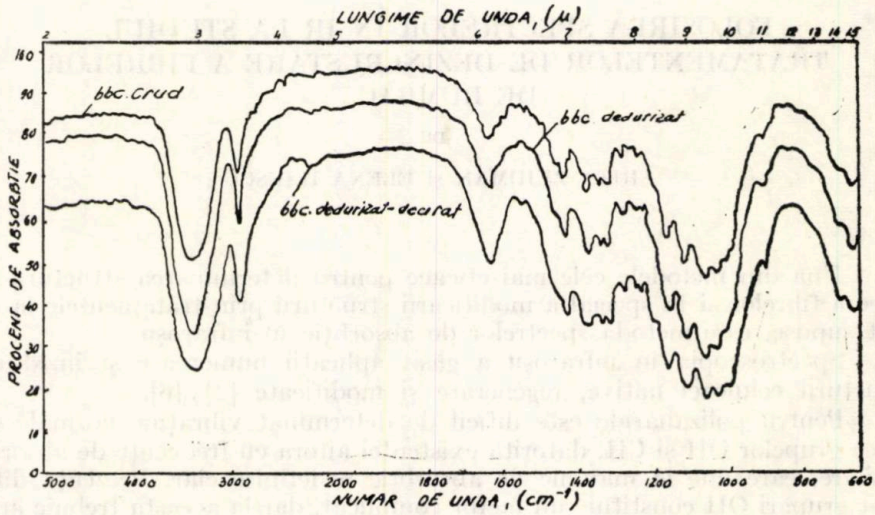


Fig. 1

Tabelul 1

Nr. crt.	P r o b a	Extincţia în domeniul cristalin 6,9 μ	Extincţia în domeniul amorf 11,1 μ	Indice cristalinitate
1	Bumbac crud	73,5	80	0,918
2	Bumbac dedurizat	60,5	67,5	0,896
3	Bumbac depectizat	56,5	62	0,911
4	Bumbac decerat-dedurizat	42,5	48,5	0,870
5	Bumbac decerat depectizat	52,5	58,5	0,897
6	Bumbac dedurizat-depectizat	49,5	56	0,869
7	Bumbac dedurizat-decerat-depectizat	64	62,5	0,863

Referitor la zonele amorfe și cristaline, precum și în ceea ce privește procentajul fiecăreia dintre ele în fibrele de bumbac, putem afirma că ținînd seama că moleculele din zonele cristaline sînt obligate să vibreze altfel de cît cele din zonele amorfe, li se pot atribui un număr de benzi.

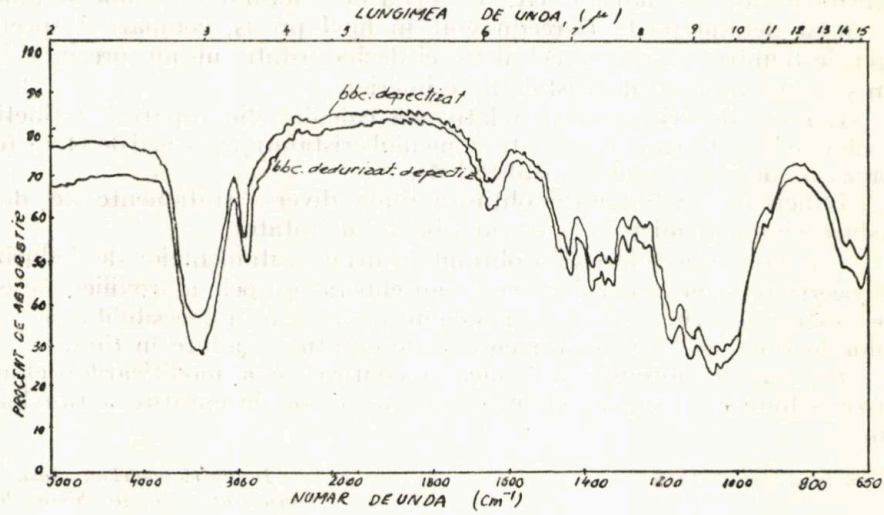


Fig. 2

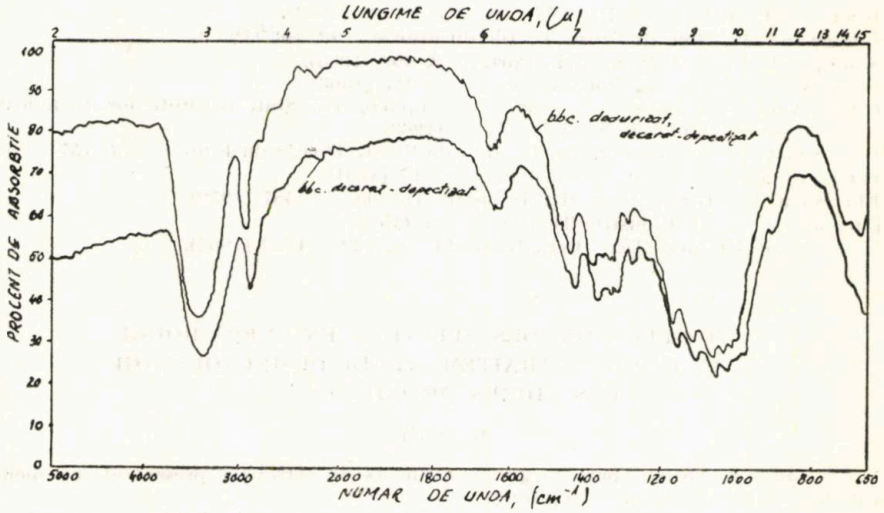


Fig. 3

Este stabilit că pentru fibrele de bumbac, banda de la 11,2 μ corespunde calificării de amorf, în timp ce banda de la 6,9 μ reprezintă zona cristalină [9]. Prima bandă devine mai intensă pe măsură ce scade gradul de cristalinitate și invers.

Măsurîndu-se extincția acestor benzi, se deduce din valoarea raportului intensității banzilor indicilor IR, proporția de fracțiuni cristaline și amorfe [9]. Acest detaliu poate fi recunoscut în mod precis, comparînd spectrele fibrei de bumbac martor și cel al fibrei dezincrustate, ultima prezintă după cum se vede, un grad de cristalinitate inferior.

Indicele de cristalinitate relativ s-a calculat din raportul extincțiilor benzilor de la 6,9 μ (care reprezintă domeniul cristalin) și a benzii de 11,1 μ (care reprezintă domeniul amorf) (tabelul 1).

Indicii de cristalinitate obținuți după diverse tratamente de dezincrustare sînt mai mici decît cei ai fibrelor netratate.

Cele mai mici valori s-au obținut în urma tratamentelor de dedurizare și depectizare, deci în cazul în care s-au eliberat grupele hidroxilice ale celulozei, mărindu-se în acest caz, domeniul amorf și deci accesibilitatea reactivilor în fibră, în cazul tratamentelor de curățire și albire în finisare.

Rezultatele obținute sînt încă o confirmare a modificărilor chimice și fizico-chimice ce survin în urma tratamentelor de curățire a fibrelor de bumbac.

Primită la 3 aprilie 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Rau I. H., Mell. Text. Ber., **44**, *10*, 1098–1102 (1963).
2. Bouriot P., Bull. de l'Inst. Textile du France, *103*, 103 (1962).
3. Smith I. K., J. Polymer Sci., Part. C, *2*, 499 (1963).
4. Sakisimo B. D., J. Polymer Sci., *174*, 347 (1963).
5. Olli Ant Wouriner, Asko Visapoo, The State Institute for Technical Research Tudotus, Sayo IV, *51*, 3 (1963).
6. Bouriot P., Delestang F., Bull de l'Inst. Textile du France, *114*, 757 (1967).
7. Higgis H. G. e. a., J. Polymer Sci., *51*, 67 (1961).
8. Iliescu E., Grindea M., Industria Textilă, *10*, 587 (1972).
9. Cugat C. S., L'Industrie Textile, *3*, 971 (1968).
10. Hennige E., Mell. Text. Ber., RFG, **44**, *11*, 1228–1232 (1963).

L'UTILISATION DES SPECTRES EN INFRA-ROUGE À L'ÉTUDE DES TRAITEMENTS DE DÉSINCROUSTAGE DES FIBRES DE COTTON

(Résumé)

Les fibres de cotton soumises aux traitements de nettoyage présentent des modifications de leurs plus importantes propriétés.

Dans le présent travail on met en évidence la modification du degré de cristalinité, dans le sens de la décroissance, par suite de ces traitements.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—4, 1973
Secția VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 677. 6

STUDIUL COMPARATIV AL INFLUENȚEI TENSIDELOR ÎN PROCESUL DE FIERBERE ALCALINĂ A MATERIALELOR DIN BUMBAC

DE

TANIA FORST, ELENA ILIESCU și MIHAELA RADU

1. Introducere

În cadrul operațiilor de finisare textilă, tensidele și-au găsit o largă utilizare ca agenți de udare, spălare, emulsionare, dispersare, spumare etc.

Tensidele sînt compuși chimici care prin însușirile lor de a se acumula la interfețe modifică puternic, chiar în concentrații foarte mici, proprietățile superficiale ale lichidelor în care se dizolvă. Această acumulare are drept cauză o structură moleculară asimetrică, amfipatică a tensidelor.

În procesul de fierbere alcalină prezența substanțelor tensio-active determină o îmbunătățire a capacității de udare a materialelor textile de către soluția de fierbere și contribuie la menținerea în suspensie a impurităților extrase de pe material, datorită însușirilor de spumare și coloid-protectoare.

Ca urmare se realizează o creștere a gradului de alb al materialului de la 72% la 77% la o folosire de 0,2% sulfat de alchil, ceea ce permite reducerea cantității de agent de albire chiar pînă la 1/3 față de concentrațiile folosite uzual [1].

În studiul de față s-a încercat a se stabili — sub multiple aspecte — o corelație între structura și caracteristicile unor tenside pe de o parte și eficacitatea acestora în procesul de fierbere alcalină pe de altă parte.

2. Partea experimentală

2.1. Materiale

În cadrul studiului efectuat s-a lucrat cu patru tenside : Detersin D.B.S. (produs de tip A.A.S.), Acvafil (produs de tip A.A.S.), alcool gras sulfatat tip I și Leophen KB. Toate aceste tenside sînt anionice și ele au fost astfel alese, încît să contribuie prin sarcina lor negativă la respingerea impurităților de pe materialul textil supus curățirii.

Ca suport textil s-a folosit un tricot de bumbac crud cu caracteristici tehnice cf. STAS 7629—66.

Pentru a se putea urmări acțiunea tensidelor asupra materialului textil în procesul de fierbere alcalină, acesta a fost supus tratamentului de fierbere sub presiune, în absența și prezența tensidelor.

2.2. Încercări

Tensidele utilizate au fost caracterizate prin : putere de udare, tensiune superficială, capacitate de spumare și stabilitatea spumei, stabilitate față de apa dură, respectiv față de sărurile de calciu și magneziu.

Toate aceste determinări au fost efectuate pe soluțiile de tenside ca atare și aceleași soluții supuse fierberii alcaline timp de 90 min. S-a ales concentrația de lucru de 1 g/l iar încercările de mai sus au fost făcute pe o gamă mai largă de temperaturi și anume : 25°, 40°, 60°, 80°, 100°.

Acțiunea tensidelor asupra materialului textil supus operației de fierbere alcalină, a fost pusă în evidență prin determinări de hidrofilie, grad de alb, conținut de săruri de calciu și magneziu (duritatea bumbacului).

Puterea de udare sau capacitatea soluției apoase de tensid de a pătrunde complet în materialul textil prin eliminarea aerului dintre firele și fibrele acestuia, se poate exprima fie prin indicarea timpului necesar udării materialului textil la o concentrație dată de tensid, fie prin indicarea concentrației necesare pentru ca udarea să aibă loc într-un timp dat (100 sec) [2].

Deoarece în studiul de față s-a pornit de la o concentrație dată (1 g/l), s-a preferat prima variantă.

Tensiunea superficială a soluțiilor de tenside este mult mai mică decît aceea a apei, datorită structurii și deci însușirilor specifice ale tensidelor. Determinarea acestui indice s-a făcut prin metoda bulei de gaz [3].

Puterea de spumare reprezintă cantitatea de spumă ce se formează la suprafața unui lichid, datorită unei acțiuni care favorizează înglobarea aerului în lichidul respectiv.

Metoda de determinare a puterii de spumare și a caracteristicilor spumei diferă prin modul de obținere a acesteia ; în lucrarea de față s-a folosit metoda căderii libere [4].

Stabilitatea spumei este raportul dintre volumul spumei după un anumit timp de repaus și volumul inițial al spumei.

Stabilitatea față de apa dură a soluțiilor de tenside s-a efectuat prin titrarea acestora cu soluție de clorură de calciu 1% și respectiv sulfat de magneziu 1%. Determinarea stabilității se face prin măsurarea solubilității sărurilor de calciu și magneziu ale tensidelor respective. Un produs este cu atît mai stabil față de apa dură cu sărurile de Ca și Mg. Stabilitatea se exprimă prin raportul dintre cantitatea de clorură de calciu respectiv sulfat de magneziu adăugată, pentru care se obțin încă săruri solubile ale produsului și cantitatea de produs activ examinat, înmulțită cu 100 [5].

Această determinare reprezintă de fapt o măsură a stabilității tensidelor față de sărurile de calciu și magneziu, provenite fie din apa dură, fie din duritatea bumbacului.

Hidrofilia materialului textil, indice important în aprecierea calității unui material de bumbac supus operațiilor de curățire, s-a determinat prin proba de capilaritate cu eozină [6].

Gradul de alb al materialului crud și fiert în diferite condiții, s-a apreciat cu ajutorul unui leucometru Zeiss, prin comparare cu o placă de sulfat de bariu [7].

Duritatea bumbacului. Conținutul de săruri de Ca și Mg din bumbac prezintă aceleași inconveniente ca și sărurile provenite din duritatea apei, ele constituind așa numita „duritate a bumbacului".

Ca urmare a existenței lor în material, consumul de tenside anionice crește, prin formarea sărurilor insolubile de Ca și Mg ale tensidelor respective, iar vopsirile ulterioare sînt neuniforme. Metoda de dozare se bazează pe extragerea acestor săruri din bumbac prin fierberea în prezența unui exces de complexon și retitrarea acestui exces cu apă de 10°Ge în prezență de indicator — Eriocrom Negru T. [8].

3. Rezultate

3.1. Puterea de udare

Pentru toate tensidele studiate, curbele prezintă un punct de variație bruscă a puterii de udare, în funcție de temperatură, corespunzător apariției domeniului concentrației micelare critice.

Această variație bruscă se explică prin modificarea, sub influența temperaturii a echilibrului ce se stabilește între micelele ionice, ioni individuali, agregate coloidale, molecule nedisociate.

Moleculele asociate în micele prin forțe Van de Waals, prin modificarea temperaturii se desfac și în soluție vor predomina ionii individuali. Aceasta înseamnă că prin ridicarea temperaturii se depășește concentrația micelară critică cînd capacitatea de udare a tensidelor este maximă.

În ceea ce privește capacitatea de udare pentru tensidele fierte în mediu alcalin, se observă în toate cazurile o scădere a acesteia, scădere ce se explică prin sensibilitatea mai mare sau mai mică a acestor produse față de acțiunea alcalină.

Această modificare, așa cum era de așteptat, este minimă la tensidul Leophen KB care este cel mai stabil în condiții de alcalinitate (fig. 1...8 și tabelul 1).

Tabelul 1

Proprietatea studiată	Tipul soluţiei	Alcool gras sulfatat					Acvafil				
		25°C	40°C	60°C	80°C	100°C	25°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Viteza de udare, sec	nefiartă	79	34	16	7,5	1 260	112	60	45	14	1 400
	fiartă	216	208	351	677	1 182	188	109	1 860	2 400	—
Tensiune superficială, dyn/cm	nefiartă	52,7	39,1	32,1	29,2	—	44,7	41,8	38,8	35,8	—
	fiartă	58,4	46,9	36,4	33,7	—	56,5	47,3	40,8	38,9	—
Putere de spumare, cm	nefiartă	2,67	1,85	1,40	1,29	0,9	1,2	0,87	0,81	0,55	0,32
	fiartă	0,22	0,22	0,22	0,22	0,3	0	0	0,30	0,35	0,39
Stabilitatea spumei, cm	nefiartă	0,878	0,865	0,850	1,039	0,712	0,533	0,674	0,695	0,600	0,245
	fiartă	0,591	0,591	0,455	0,591	0,433	0	0	0,066	0,085	0,154
Stabilitatea faţă de Ca^{2+} ml sol CaO		2,64					10,02				
Stabilitatea faţă de Mg^{2+} ml sol $MgSO_4$		58,63					100				

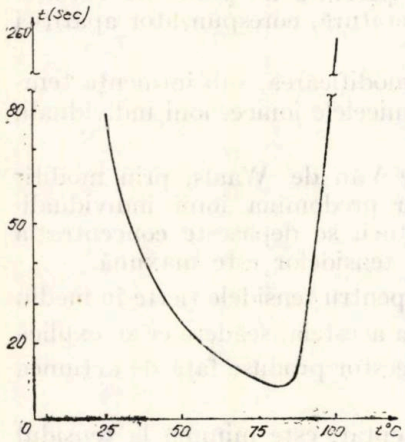


Fig. 1. — Variaţia capacităţii de udare a soluţiei de alcool gras sulfatat.

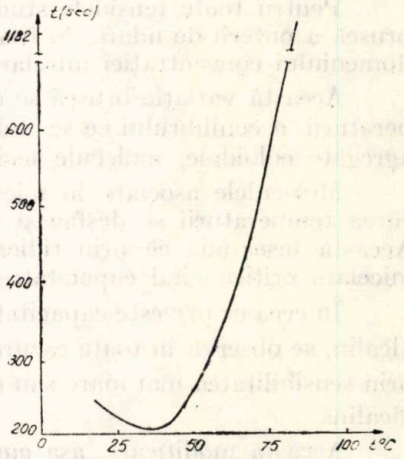


Fig. 2. — Variaţia capacităţii de udare a soluţiei de alcool gras sulfatat supusă fierberii alcaline.

Detersin D.B.S.					Leophen K.B.				
25°C	40°C	60°C	80°C	100°C	25°C	40°C	60°C	80°C	100°C
388 770	111 177	58 300	34 880	660 —	32 155	18 73	10 179	16 207	2,5 —
66,5 51,4	63,8 42,2	52 35,5	47,1 38,6	— —	46,4 52,1	42,4 47,2	32,8 38,6	30,1 33,9	— —
0,56 0,26	0,65 0,28	0,70 0,30	0,02 0,35	0 0,38	0,83 0,31	0,25 0,13	0,21 0,18	0,20 0,18	0,17 0,17
0,304 0,077	0,500 0,098	0,210 0,139	0 0,407	0 0,338	0,394 0,594	0,760 0,769	0,809 0,845	0,750 0,855	0,700 0,883
1,5					2,91				
100					100				

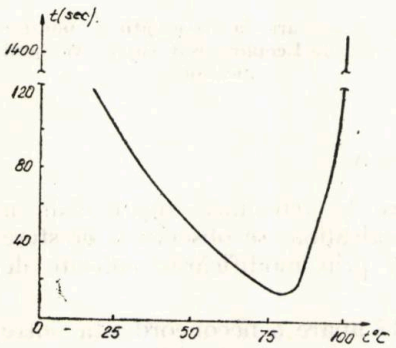


Fig. 3. — Variaţia capacităţii de udare a soluţiei de Acvafil ca atare.

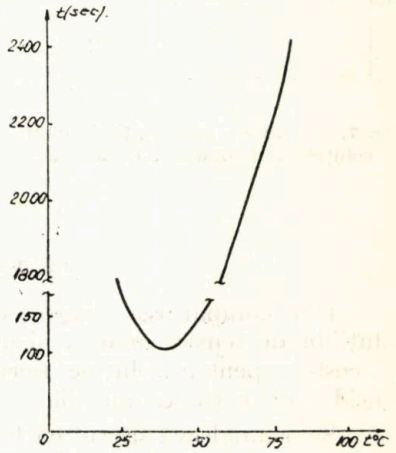


Fig. 4. — Variaţia capacităţii de udare a soluţiei de Acvafil supusă fierberii alcaline.

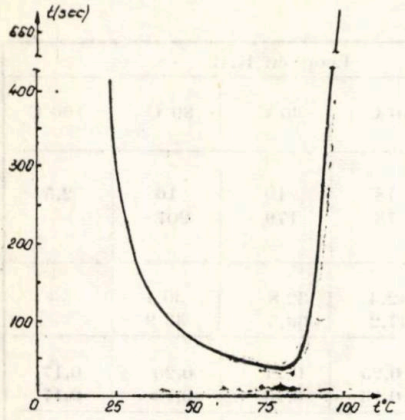


Fig. 5. — Variaţia capacităţii de udare a soluţiei de DBS ca atare.

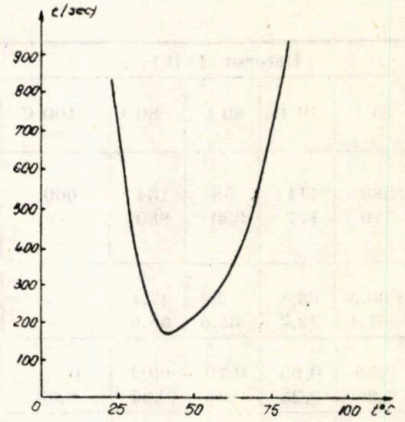


Fig. 6. — Variaţia capacităţii de udare a soluţiei de DBS supusă fierberii alcaline.

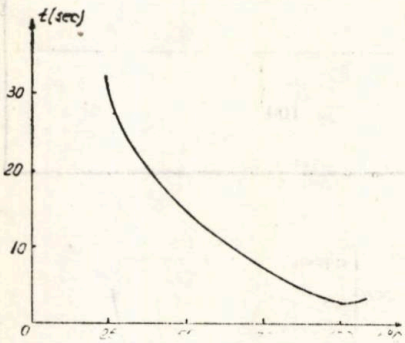


Fig. 7. — Variaţia capacităţii de udare a soluţiei de Leophen KB ca atare.

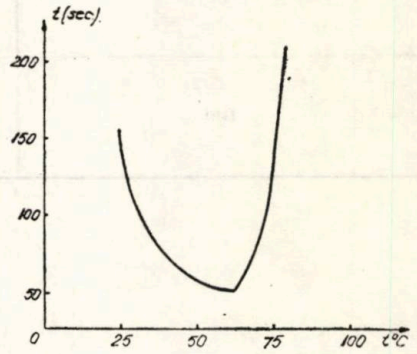


Fig. 8. — Variaţia capacităţii de udare a soluţiei de Leophen KB supuse fierberii alcaline.

3.2. Tensiunea superficială

Din compararea diagramelor referitoare la tensiunea superficială a soluţiilor de tenside înainte şi după fierberea alcalină, se observă o creştere a acesteia pentru soluţiile fierte, explicabilă prin modificările suferite de tenside sub acţiunea alcaliilor.

Se semnalează faptul că la Detersin DBS apare o neconcordanţă între modificarea tensiunii superficiale şi puterea de udare, explicabilă prin complexitatea procesului de udare (fig. 9—12 şi tabelul 1).

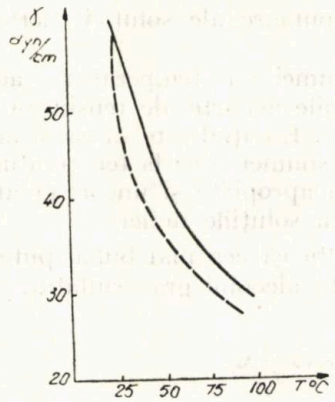


Fig. 9. — Variația tensiunii superficiale a soluțiilor de alcool gras sulfatat : — — — soluția ca atare; —— soluția fiartă.

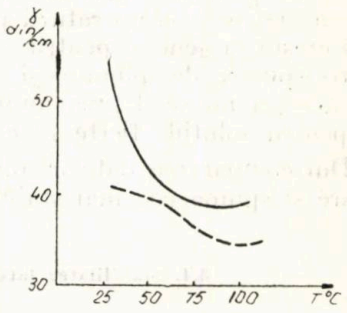


Fig. 10. — Variația tensiunii superficiale a soluțiilor de Acvafil : — — — — soluția ca atare ; —— soluția fiartă.

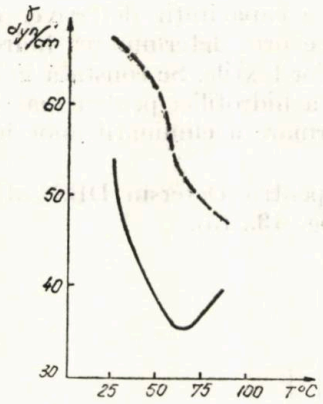


Fig. 11. — Variația tensiunii superficiale a soluțiilor de DBS : — — — soluția ca atare ; —— soluția fiartă.

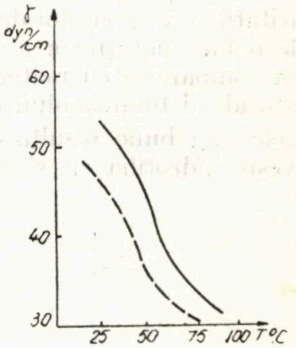


Fig. 12. — Variația tensiunii superficiale a soluțiilor de Leophen KB: — — — soluția ca atare ; —— soluția fiartă.

3.3. Puterea de spumare

Dacă se compară puterea de spumare și stabilitatea spumei soluțiilor de tenside, se constată că prin fierbere valorile scad pentru trei din tensidele studiate și cresc pentru Leophen KB.

Creșterea temperaturii determină o scădere a puterii de spumare pentru soluțiile nefierte, ca urmare a creșterii mobilității moleculelor de tensid.

Modificările cu temperatura a puterii de spumare ale soluției fierte sînt mai puțin evidente.

În ce privește variația stabilității spumei cu temperatura, aceasta scade cu creșterea temperaturii pentru soluțiile nefierte ale tensidelor anionice și crește în general pentru soluțiile fierte. Esențial este în cazul acestor însușiri — putere de spumare și stabilitatea spumei — că la temperatura de 100°C acestea nu scad prea mult sau rămîn apropiate și uneori chiar mai mari, pentru soluțiile fierte în comparație cu soluțiile nefierte.

Din compararea datelor obținute rezultă că cea mai bună putere de spumare și spuma cea mai stabilă o prezintă alcoolul gras sulfatat.

3.4. Stabilitatea față de sărurile de Ca și Mg

Cea mai bună stabilitate (determinată pentru soluția de tensid în concentrație de 1% substanță activă) o prezintă Acvafilul.

3.5. Hidrofilia și gradul de alb

Aprecierea eficienței fierberii alcaline și a capacității detersive, emulgatoare, coloid protectoare a tensidelor, se face prin determinarea hidrofiliei (capilarității) și a gradului de alb al materialelor textile. Se constată în toate cazurile o îmbunătățire a gradului de alb și a hidrofiliei pentru materialul fiert, în comparație cu materialul crud, ca urmare a eliminării unor însoțitori naturali ai bumbacului, colorați în parte.

Cele mai bune rezultate, s-au obținut pentru Detersin DBS, atît în ce privește hidrofilia cît și gradul de alb (fig. 13...15).

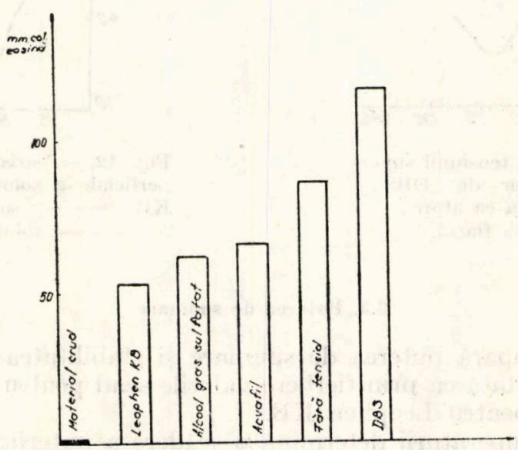


Fig. 13. — Variația hidrofiliei materialului fiert.

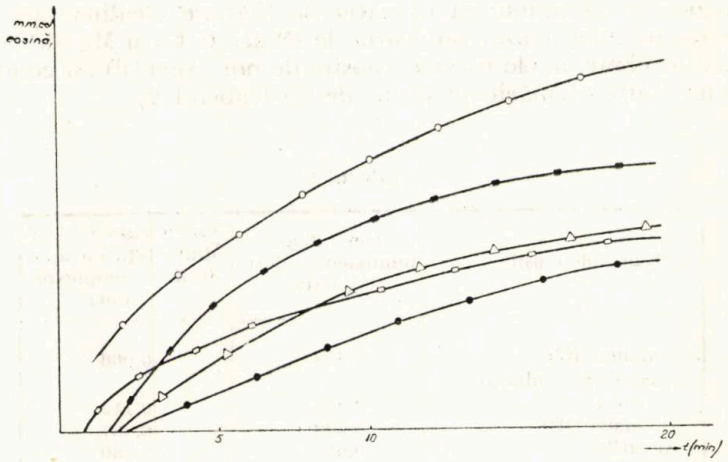


Fig. 14. — Variaţia hidrofilici materialului fiert în funcţie de natura tensidului: —o—o— DBS ; —Δ—Δ— Acvafil ; — — — — — alcool gras sulfatat ; — • — • Leophen KB ; —■—□— fără tensid.

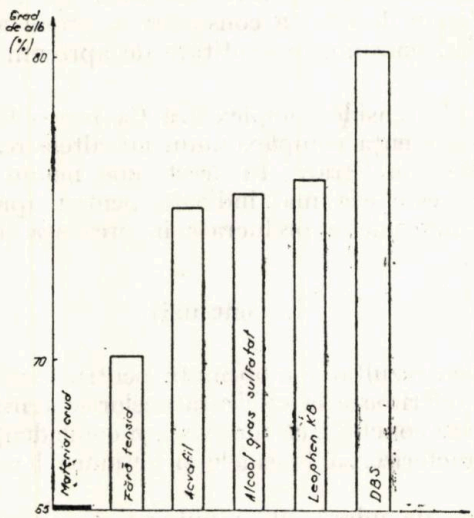


Fig. 15. — Variaţia gradului de alb al materialului fiert.

3.6. Duritatea bumbacului

Din rezultatele obținute referitoare la duritatea bumbacului rezultă un fapt cunoscut și anume că operația de fierbere alcalină fără adaos de decomplexant nu micșorează conținutul de săruri de Ca și Mg ale bumbacului fiert. Mai mult chiar, unele tenside folosite de noi (Acvafil) au condus la materiale cu un conținut mărit de săruri de Ca (tabelul 2).

Tabelul 2

Tensidul folosit	Duritatea bumbacului fiert % CaO	Comportarea tensidului față de apa dură și complexon % CaO
Leophen KB	0,404	0,066
Alcool gras sulfatat tip I	0,458	0,112
Detersin DBS	0,500	0,087
Acvafil	0,614	0,430
Fără tensid	0,512	0,085
Crud	0,430	—

Pentru a ne convinge că nu este vorba de o eroare experimentală s-a reluat studiul fiecărui tensid în parte în absența materialului textil. S-au obținut următoarele rezultate: pentru Leophen s-a consumat o cantitate mai mică de complexon de cît s-a consumat la proba martor (0,046% față de 0,085%). Acvafilul consumă o cantitate de aproximativ 5 ori mai mare decît proba martor.

Rezultă că unele tenside complexează Ca într-o formă care nu poate fi decomplexată în prezența complexonului iar altele reacționează ele însile cu complexonul folosit la titrare. În acest mod ne-am convins că metoda complexometrică nu este cea mai indicată pentru aprecierea conținutului de săruri de Ca a materialelor prelucrate în prezența tensidelor.

4. Concluzii

1. Din corelarea rezultatelor obținute pentru caracterizarea unor tenside, cu rezultatele referitoare la eficiența acelorași tenside în procesul fierberii alcaline, se poate conchide că nu există o coincidență perfectă între valorile optime ce caracterizează tensidele și acțiunea lor asupra materialului textil.

2. Atît puterea de udare cît și puterea de spumare sau stabilitatea spumei nu sînt criterii hotărîtoare de selecționare a tensidelor folosite ca auxiliari în procesul de fierbere alcalină. Procesul de fierbere fiind un proces

de durată, exprimarea rezultatelor în minute sau secunde ca în cazul puterii de udare nu este prea concludentă. De exemplu, Leophenul, deşi udă cel mai repede materialul textil şi scade cel mai mult tensiunea superficială a soluţiei, nu dă însă cel mai bun grad de alb şi cea mai bună hidrofilie. Or, hotărîtor pentru acest proces este gradul de hidrofilie al materialului, realizat la sfîrşitul procesului şi această observaţie este întărită de constatarea că gradul de alb cel mai bun corespunde materialului cu cea mai bună hidrofilie.

3. Produsul anionic Detersin DBS se poate compara cu produsul Leophen KB în ce priveşte capacitatea de udare, tensiunea superficială, puterea de spumare, însă îl depăşeşte net în ceea ce priveşte gradul de alb şi hidrofilia materialului.

După cum era de aşteptat, Leophenul prezintă cea mai mare stabilitate în condiţiile fierberii alcaline.

4. Pentru procesul de fierbere alcalină se poate folosi cu succes Detersinul DBS care este un produs fabricat în ţară, iar folosirea Leophenului care este dealtfel un produs de import, rămîne indicată în tratamentele alcaline în flux continuu, la care concentraţia de alcalii este mult mai mare, iar durata de tratare mult mai scurtă şi unde este deci necesară o udare rapidă a materialului textil.

Primită la 3 aprilie 1973

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Scholefield E., Ward J., J. Soc. Dyers Col., *53*, 172 (1935).
2. * * * STAS 6097—59.
3. Anastasiu S., Jelescu E., *Detergenţi şi alţi agenţi de suprafaţă*. Ed. tehn., Buc., p. 376, 1968.
4. * * * STAS 5774—58.
5. * * * STAS 5773—58.
6. * * * STAS 6146—60.
7. * * * STAS 7515—66.
8. * * * *Die Trilon - Marken*. BASF Publikation, S. 35.

ÉTUDE COMPARATIF DE L'INFLUENCE DES AGENTS TENSIO-ACTIFS DANS LE PROCESSUS DE DÉBOUILLISSAGE ALCALIN DES MATÉRIAUX DE COTTON

(Résumé)

La présence des tensides dans la solution alcaline de débouillissage augmente sensiblement l'effet de nettoyage des matériaux de cotton, ce qui a pour conséquence la renforcement du degré de blancheur.

L'étude a pour but d'établir des corrélations entre la structure et les caractéristiques des tensides, d'une part, et leur efficacité, d'autre part.

Des quatres produits anioniques essayés, le Detersin DBS (alkylaryl-sulfonné), fabriqué en Roumanie, donne le meilleur degré de blancheur et la meilleure hydrophilie.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—4, 1973
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 677.84

CERCETĂRI ASUPRA VOPSIRII FIBRELOR POLIPROPILENICE ÎN CÎMP ELECTRIC DE ÎNALTĂ FRECVENŢĂ

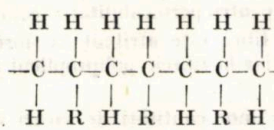
DE

FLORIN VĂLU şi AURELIA GRIGORIU

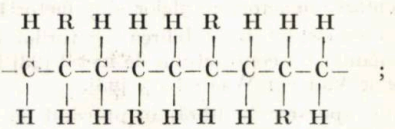
1. Introducere

În dinamica producţiei de fibre textile un loc important deţin fibrele sintetice, în cadrul cărora se remarcă fibrele polipropilenice. Prin însuşirile fizico-chimice, fibrele polipropilenice completează gama fibrelor sintetice în ceea ce priveşte structura, caracteristicile noi de întrebuinţare şi influenţa acestora asupra dezvoltării sortimentelor de articole textile [1]...[3]. Dezvoltarea de la an la an a acestor fibre atestă calităţile lor, respectiv caracteristicile fizico-mecanice, chimice şi posibilităţile de prelucrare în majoritatea domeniilor de utilizare textilă [4].

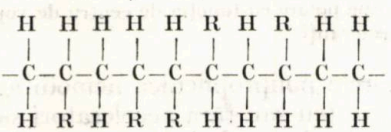
Prin polimerizarea stereospecifică a propilenei [5] se pot obţine polipropilene cu o anumită structură tactică, în funcţie de modul în care atomul de carbon substituit diferit este dirijat în spaţiu şi anume: polipropilenă izotactică, la care radicalul $-CH_3$ este distribuit în mod regulat de aceeaşi parte a catenei principale, favorizînd o împachetare strînsă a macromoleculelor şi deci o înaltă cristalinitate, datorită structurii sale sterice regulate, fapt care conferă librelor caracteristici fizico-mecanice superioare [6]...[8]; polipropilenă sindiotactică, la care radicalii alternează în mod regulat de o parte şi alta a catenei principale şi polipropilenă atactică, la care ramificaţiile laterale sînt dispuse fără ordine, de ambele părţi ale catenei principale. În cazul în care catena polipropilenei alternează segmenţi izotactici cu segmenţi sindiotactici se obţine un „stereobloc":



polimer izotactic



polimer sindiotactic



polimer atactic

Dintre toţi stereoizomerii, numai cel izotactic este apt pentru fabricarea fibrelor. Acesta posedă temperatura de topire cea mai ridicată, rezistenţa cea mai mare faţă de agenţii chimici şi solvenţi, precum şi o rezistenţă ridicată la tracţiune atît în stare uscată cît şi în stare umedă. Fibrele polipropilenice sînt cele mai uşoare fibre textile, avînd o greutate specifică cuprinsă între 0,91 şi 0,96 g/cm^3, prezentînd cea mai mare putere de acoperire. Totodată prezintă conductibilitatea termică foarte redusă.

Polipropilena poate fi obţinută în procesul de filare şi etirare cu diferite stadii de cristalinitate (0%, 20%, 50%), factorul de orientare fiind cuprins între zero (pentru orientare 100%) şi unu (pentru starea amorfă neorientată). În funcţie de structură şi gradul de cristalinitate, polimerii posedă proprietăţi diferite.

Fibrele polipropilenice prezintă însă rezistenţă slabă faţă de lumina solară şi radiaţiile ultraviolete, cu excepţia celor vopsite în culori foarte închise [9]. Acţiunea oxigenului, a luminii şi a căldurii asupra polimerului determină un proces degradativ prin scăderea greutăţii moleculare, cu influenţe negative asupra proprietăţilor mecanice ale fibrelor.

Vopsirea fibrelor polipropilenice — caracterizate printr-o structură fizico-chimică compactă, puternic orientată, lipsită de grupe reactive capabile de fixarea coloranţilor — se realizează prin următoarele metode: vopsirea în masă; modificarea fibrei pentru a-i îmbunătăţi proprietăţile tinctoriale; vopsirea fibrelor nemodificate cu coloranţi selecţionaţi.

Din punct de vedere tinctorial se consideră două tipuri de fibre polipropilenice: modificate şi nemodificate.

Modificările fibrelor polipropilenice în vederea îmbunătăţirii capacităţii tinctoriale au fost realizate prin adaosul în polimer a unor substanţe capabile să formeze „locuri de vopsire", de exepmlu, compuşi cu grupe neutre, acide sau bazice [10], [11], compuşi organo-metalici, săruri de Zn, Al, Ni, Ba, Cd, Cr, Ca, Mg, Pb, Sn, Sr, T, [12], sau acizi graşi superiori [13], [14], [15]; copolimerizare [16]; grefare [17] sau includerea de polimeri (poliamidă, polistiren, polimetacrilat de metil, polialchilimine), în masa fibrei înainte de extrudere [18] [19].

În urma acestor procese de modificare, vopsirea fibrelor polipropilenice a fost realizată cu coloranţi complecşi metalici [12], cu coloranţi acizi [19], cu coloranţi cationici [20], cu coloranţi de cadă [21], şi de dispersie — azoici sau antrachinonici [14].

În general pentru fibrele hidrofob—hidrofile sînt caracteristice atît sistemele tinctoriale ionice cît şi neionice. Cu creşterea caracterului hidrofob creşte şi afinitatea fibrelor pentru coloranţii neionici.

Mecanismul vopsirii fibrelor sintetice cu coloranţi de dispersie constă în transferul colorantului din dispersia apoasă spre fibră pe calea soluţiei saturate de colorant [22]. Din această soluţie saturată colorantul se dizolvă în masa fibrei, echilibrul cu precipitatul fiind deranjat, o nouă cantitate de colorant se dizolvă, care trece de asemenea în fibră şi procesul se continuă.

Desfăşurarea cinetică a procesului tinctorial este condiţionată atît de prezenţa grupelor reactive, dar şi de structura compactă, împachetarea strînsă a macromoleculelor. Datorită structurii compacte, şi caracterului hidrofob (umflare redusă) fibrele sintetice au o permeabilitate mică pentru coloranţi, deci o viteză redusă de vopsire. Permeabilitatea variază cu tipul fibrei şi deci cu structura supramoleculară a ei. Pentru fibrele sintetice raportul cristali — amorf şi orientarea macromoleculelor sînt factori hotărîtori pentru permeabilitatea coloranţilor.

Un rol important în stabilirea legăturilor colorant—fibră este atribuit la fibrele polipropilenice modificate, conţinutului de metal [23] [11] [12], iar la fibrele polipropilenice nemodificate forţelor Van der Waals [24], [25].

Prin încorporarea în fibră, în procesul de vopsire a unor cantităţi de săruri metalice sau compuşi organici a căror parte metalică se poate lega cu coloranţii de mordansare, procesul de vopsire se poate asimila cu acela al vopsirii cu coloranţi de crom [26].

Din punct de vedere tinctorial fibrele polipropilenice nemodificate se caracterizează pe de o parte prin lipsa unei grupe polare cu funcţia de centru de vopsire iar pe de alta printr-o permeabilitate redusă pentru coloranţi.

Deoarece pentru fibrele polipropilenice nemodificate, nici una din clasele de coloranţi — dispersie (cu sau fără acceleratori sau aplicaţi prin procedeul termosol), acizi, complecşi metalici, bazici selecţionaţi, azoici insolubili

— nu au dat rezultate satisfăcătoare în ceea ce privește intensitatea, nuanța și rezistențele vopsirilor, în cele ce urmează se studiază vopsirea fibrelor polipropilenice nemodificate în cîmp electric de înaltă frecvență (CEIF) cu coloranți de dispersie și cationici — cu structura azoică liniară și antrachinonică—comparativ cu vopsirea fără cîmp, la durate și temperaturi mai mici decît cele uzuale, și fără adaosuri.

Cîmpul electric de înaltă frecvență [27], furnizat prin plăcile condensatorului generatorului electric de înaltă frecvență, îmbunătățește transferul de masă, respectiv difuzia colorantului în fibră — ca urmare a modificării structurii stratului limită de la interfața suport textil-colorant, datorită acțiunii perpendiculare și alternanței la frecvență ridicată — mărește gradul de dispersie a coloranților și deci uniformizează dispersia și îndepărtează aerul din flotă și din materialul textil. Ca rezultat al acțiunii concomitente a acestor trei procese parțiale, precum și a afînării substratului textil sub acțiunea CEIF, procesul de vopsire este intensificat.

2. Partea experimentală

S-au cercetat două aspecte : intensificarea procesului de vopsire a fibrelor polipropilenice nemodificate și modificările structurale la nivel molecular și supramolecular a fibrelor tratate în CEIF, precum și a fibrelor vopsite în CEIF.

a) *Procesul de vopsire* a fost condus în două variante : fără și cu acțiunea CEIF, pentru coloranții cationici și de dispersie, pe fibre polipropilenice nemodificate, tip *C*, (în prealabil degresate), cu 96—97% fracții izotactice. Condițiile de lucru au fost : temperatura 70°C, hidromodul 1 : 100, durata de vopsire 30 minute, fără adaosuri, la frecvența de 17 MHz, intensitate 350 mA și distanță între plăcile condensatorului generatorului electric de înaltă frecvență de 70 mm.

Din datele obținute prin colorimetrarea soluțiilor alcoolice, obținute din flotele reziduale pe un electrofotocolorimetru FKM—11, în raport cu o scară etalon a colorantului, rezultă o cantitate mai mare de colorant fixată de fibră în cazul aplicării CEIF (tabelul 1).

Tabelul 1

Nr. crt.	Colorantul	Structura chimică	Cantitatea de colorant fixată de fibră 10^4 g col/g fibră	
			fără cîmp	cu cîmp
1	Roșu bazic 18	azoic	30,00	52,25
2	Albastru bazic 45	antrachinonic	41,00	47,50
3	Albastru de dispersie 3	antrachinonic	21,50	25,85
4	Oranj de dispersie 1	azoic	22,25	27,62
5	Galben de dispersie 3	azoic	22,13	27,11
6	Galben de dispersie 7	azoic	23,22	29,00

Dintre reprezentanții celor două clase de coloranți luați în lucru, cantități mai mari legate de fibră revin coloranților *1*, *6*, *4*, *5* (tabelul 1) [28], la vopsirea cu cîmp, iar dintre coloranții de dispersie, la vopsirile cu și fără cîmp, colorantului Oranj de dispersie *1*, fapt ce se explică prin structura liniară, respectiv volumul mai mare a moleculelor ușor adaptabile fantelor create în structura fibrei, lucru valabil și pentru colorantul cationic Roșu bazic 18 cu structură azoică liniară. Coloranții cu structură antrachinonică (Albastru bazic 45 și Albastru de dispersie 3) au o moleculă mai voluminoasă și pătrund mai greu în fibra puternic orientată.

b) *Modificările structurale ale fibrelor* polipropilenice sub acțiunea CEIF au fost urmărite :

b_1) *la nivel molecular* : 1° prin *studiul spectrelor de absorbție în IR* (fibrele au fost incluse în KBr și spectrele s-au înregistrat la un spectrofotometru UNICAM—SP 200, în domeniul de 650—5 000 cm^{-1}). Forma nemodificată a spectrelor de absorbție în IR este o dovadă că prin acțiunea CEIF, fibrele nu suferă modificări la nivelul molecular ; 2° prin *studiul masei moleculare* a fibrelor polipropilenice (masa moleculară s-a determinat prin metoda vîscozimetrică prin solvire în decalină). Datele obținute (tabelul 2) indică o scădere a acesteia pentru fibrele tratate în CEIF (nevopsite), iar la fibrele vopsite în CEIF, crește ușor.

b_2) *la nivel supramolecular*, modificările s-au urmărit prin : 1° *difracția în raze X*. Pentru determinarea indicelui de cristalinitate I_c, s-a folosit o instalație Roentgen Kristalloflex-Siemens, utilizîndu-se un fascicol de radiații Cu—K_α și un curent de 10—20 mA [29] ; 2° *determinări de birefringență*. Fibrele textile fiind corpuri anizotrope, fac ca indicii de refracție să aibe valori specifice pe cele două direcții față de axa fibrei, longitudinale și transversale. Această caracteristică s-a determinat cu un microscop cu lumină polarizată și cu un compensator Berek.

Tabelul 2

Proba / Indici	I_c %	Birefringența $n_{II}-n_I$	Greutate moleculară
Martor fără cîmp	29	0,6602	166 000
Martor cu cîmp electric	19	0,6546	130 000
Martor vopsit în cîmp electric cu colorantul *3*	20	0,6186	132 000
Martor vopsit în cîmp electric cu colorant *4*	22	0,5619	144 000

Din valorile obținute (tabelul 2) prin difracția razelor X cît și a birefringenței se constată că fibrele polipropilenice tratate în CEIF (nevopsite), precum și cele vopsite în CEIF, prezintă o structură mai afînată în raport cu martorul, ca efect al acțiunii cîmpului.

Indicații prețioase privind structura supramoleculară s-au obținut și prin studiul comportării tensionale a fibrelor, prin trasarea curbelor efort-alungire la un dinamometru „Faphegraf".

Din curbele efort—alungire s-au determinat limita de elasticitate și valorile rezistenței și alungirii la rupere.

Limita de elasticitate (σ_1 , ε_1), constituie o caracteristică esențială în ceea ce privește comportarea fibrelor la solicitările de tracțiune, furnizînd indicații asupra structurii supramoleculare [30].

Din analiza datelor obținute experimental (tabelul 3), se constată aceeași structură afînată a fibrelor tratate în CEIF (vopsite sau nevopsite) față de martor (prin creșterea deformației ε_1), fapt care indică o elasticitate mai mare a sistemului.

Tabelul 3

Proba		Finețea dtex	Sarcina de rupere gf/fibră	Sarcina de rupere gf/dtex	Alungire la rupere %	Limita de elasticitate σ_1 gf/fibră	Limita de elasticitate σ_1' gf/dtex	ε_1 %
Martor		14,6	51,48	3,53	85,9	45,97	3,14	26,5
Martor cu cîmp electric		14,6	49,70	3,41	94,2	48,8	3,34	28,8
Martor vopsit cu cîmp	colorant *1*	14,6	52,99	3,62	114,9	47,44	3,25	29,5
	colorant *2*	14,6	49,72	3,40	110,2	43,84	3,00	27,2
	colorant *3*	14,6	53,27	3,65	99,0	47,39	3,25	28,2
	colorant *4*	14,6	54,39	3,72	96,10	45,64	3,12	27,0
	colorant *5*	14,6	49,03	3,36	92,8	44,0	3,05	30,2
	colorant *6*	14,6	49,55	3,38	124,2	44,0	3,05	30,6

Din valorile sarcinei și alungirii la rupere, se remarcă o ușoară scădere a rezistenței la fibrele tratate în cîmp, și în același timp o creștere a alungirii, ca urmare a unei „destructurări" a acestora. La fibrele vopsite însă în CEIF, valorile rezistențelor sînt foarte apropiate de ale martorului, uneori depășindu-le, ca o consecință a unei „restructurări" între fibră și colorant. Valorile alungirilor se mențin superioare martorului, fapt care confirmă aceeași structură afînată a fibrelor tratate, vopsite în CEIF (tabelul 3).

3. Concluzii

1. Procesul de vopsire a fibrelor polipropilenice nemodificate, tip *C*, este intensificat de acțiunea cîmpului electric de înaltă frecvență, fără auxiliari, la temperaturi și durate mai mici decît cele uzuale, cantitatea de colorant legată de fibră fiind mai mare decît la vopsirile efectuate fără cîmp.

2. Sub acțiunea cîmpului electric de înaltă frecvență asupra fibrelor nevopsite are loc o afînare a structurii fibrei, atestată de o ușoară variație a caracteristicilor tensionale, de scăderea indicilor de cristalinitate și a greutății moleculare, dar fără modificarea benzilor de absorbție a spectrelor IR.

3. Vopsirea fibrelor polipropilenice în cîmp electric de înaltă frecvență duce la o restructurare a fibrei, cu tendința de revenire la caracteristicile inițiale (tensionale, indici de cristalinitate, greutăți moleculare), care cresc în timp ce spectrele de absorbție IR rămîn neschimbate. Structura chimică a colorantului joacă un rol important în restructurarea fibrelor: coloranții cu structura azoică mai puțin voluminoasă pătrund mai ușor în fibră, se adaptează mai bine structurii putenic orientate a fibrelor de polipropilenă.

Primită la 16 iunie 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică textilă

BIBLIOGRAFIE

1. Calistru E., *Tehnologia fibrelor sintetice.* E.D.P., Buc., 1966.
2. Hearle J. W. e. a., *Fibre Structure.* The Textile Institute, Butterworths, Manchester—London, 1963.
3. Greavu V., *Fibre din polipropilenă.* C.D.P.T., M.I.U., Buc., 1973.
4. * * * Japan Plastics, *1*, 236—284 (1966).
5. Cappucini A., *Fibre da polipropilena izotactica.* Chimia Industrială, Italia *5*, 15—27 (1962).
6. * * * Textil Research J., *2*, 170 (1962).
7. * * * American Dyestuff Reporter, *15*, 54 (1961).
8. Ford J. E., Textil Manuf., *92*, *1104*, 477—479 (1966).
9. Van Cost P., Chemiefasern, **16**, *6*, 85—89 (1960).
10. Carbonnel J. e. a., Textilis, **25**, *4*, 62—80 (1966).
11. Farber M., American Dyestuff Rep., **55**, 536 (1966).
12. Turbak A.F., Textil Research J., *5*, 350—356 (1967).
13. Hartley N., The Dyer, **134**, *7*, 1965 541—543 (1965).
14. * * * The Intern. Dyer and Print., *6*, 15—17 (1967).
15. * * * Textil Rundschau, **63**, *991*, 72—76 (1965).
16. Sieveniper P., Canad. Text. J., **83**, *2*, 37—39 (1966).
17. * * * American Dyestuff Rep., **54**, *4*, 107 (1965).
18. Figyes Gelgyl e. a., Kolorisztikal Ertszitö, *9*, *1—2*, 5—10 (1967).
19. * * * Spinner Weber Textilveredlung, *7*, 660 (1964).
20. * * * The Dyer, *12*, 866 (1960).
21. Морозова І. и. с., Изв. выш. учеб. зав., Текст. пром., *1*, 93 (1971).
22. Bird C. L., J. Soc. Dyers and Colorists, *71*, 536 (1965).
23. * * * Textil Research J., *37*, 350 (1969).
24. Teramura N., J. Soc. Text., Cell. Ind. Japan, *18*, 436—518 (1962).
25. Bird C. L., J. Soc .Dyer and Colourists, *84*, 560 (1968).
26. Hartley N., American Dyestuff Rep., *15*, 32 (1966).
27. Vălu F., Mâlcomete O., Bul. Inst. polit., Iași, **XVII (XXI)**, *1—4*, 35 (1971).
28. * * * *Colour Index*, Ed. IV.
29. Irimia P. ș. a., Materiale plastice, elastomeri, fibre sintetice, **8**, *4*, 189—192 (1971).
30. Mâlcomete O., Industria textilă, *1*, 19—25 (1973).

RESEARCHES ON THE DYEING OF POLYPROPYLENE FIBRES IN A HIGH FREQUENCY ELECTRIC FIELD

(Summary)

In the deing process of unmodified polypropylene fibres, without chemical auxiliaries at lower temperatures and times than the usual conditions, it takes place a dyeing intensification on the action of a high frequency electric field due to a loosening of the textile material.

The structural changes of polypropylene fibres under the action of a high frequency electric field have been studied through the tensile behaviour of fibres, diffraction of X-ray, determination of molecular weight and IR-spectra.

Experimental data show a decrease of the analysed characteristics values under the action of the high frequency electric field, rather that an increase due to fibre reorientation.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—4, 1973
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

D.K. 677.05

ZUR KINEMATIK DES GESCHRÄNKTEN LADENGETRIEBES DER SCHÜTZENWEBMASCHINE

VON

FILIP REICHER

Die modernen Methoden der Untersuchung der Webmaschine setzen die genaue Kenntnis der Kinematik aller ihrer Getriebe voraus, u.a. des Ladengetriebes, da die Veränderung dessen kinetischer Energie auf die gesamte Dynamik der Maschine einen grossen Einfluss hat. Die kinetische Energie des Ladengetriebes wird aber auf Grund seiner Kinematik berechnet.

In vielen Fällen ist das Ladengetriebe der Webmaschine geschränkt. In der technischen Literatur weist die Theorie dieses Getriebes zwei bedeutende Lücken auf:

1. Es wird nicht ein Kriterium angegeben, in der Form einer Gleichung, die besagt ob ein Ladengetriebe geschränkt ist oder nicht, und, im ersten Fall, welches das Zeichen der Schränkung ist.

2. Die Funktion die die Bewegung der Lade bestimmt steht nicht in Verbindung mit dessen äusserer Totlage, was eine wichtige Schwierigkeit schafft bei der theoretischen Untersuchung des Getriebes. [1, S. 140].

In vorliegender Arbeit werden Lösungen angezeigt für die angeführten zwei Probleme.

1. Ein Ladengetriebe ist ungeschränkt wenn die Gerade welche die Umkehrpunkte des Ladenbolzen verbindet (C_0 — vordere Totlage und C_1 — — hintere Totlage) durch Punkt A läuft, die Wellenachse (Abb. 1). Läuft die Gerade $C_0 C_1$ unter Punkt A, dann ist das Getriebe geschränkt und dessen Schränkung ist negativ (Abb. 2). Wenn die Gerade $C_0 C_1$ über Punkt A ist, dann ist die Schränkung positiv (Abb. 3). An den rechtwinkligen Dreiecken AED und $C_1 ED$ (Abb. 1) wird beobachtet $\overline{ED}^2 = \overline{AD}^2 - \overline{AE}^2 = \overline{C_1D}^2 - \overline{C_1E}^2$. Die äusseren Totlagen werden gekennzeichnet durch $\overline{AC_0} = l + r$ und $\overline{AC_1} = l - r$, wobei l — Koppellänge und r — Kurbelradius sind. Es folgt $\overline{C_1C_0} = 2r$, $\overline{C_1E} = r$. Werden $\overline{AD} = a$ und $\overline{C_1D} = b$ ge-

schrieben, dann ist beim ungeschränkten Koppeltrieb $a^2 - l^2 = b^2 - r^2$ oder $a^2 = l^2 + b^2 - r^2$. Diese Gleichung kennzeichnet einen ungeschränkten Koppeltrieb (Ladengetriebe).

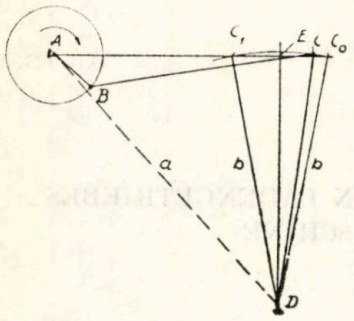


Abb. 1

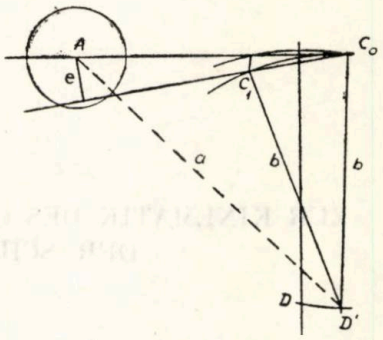


Abb. 2

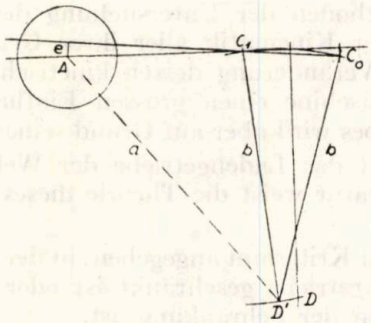


Abb. 3

Bleiben nun die Strecken $\overline{AC_0}$ und b unverändert, und Strecke a wird länger (Abb. 2) als in Abb. 1. d.h. $a^2 > l^2 + b^2 - r^2$, dann muss die Seite $\overline{C_0 D}$ entgegen dem Uhrzeigersinn um den Punkt C_0 gedreht werden, bis sie die neue Lage $\overline{C_0 D'}$ erhält. Gleichzeitig wird auch der Bogen mit Radius $\overline{D'C_0}$ gedreht, so dass die neue Lage des Punktes C_1 unter der Geraden $C_0 A$ liegt und die Gerade $C_0 C_1$ läuft unter dem Punkt A. Es ist also ein geschränktes Getriebe, die Schränkung ist negativ. Auf ähnliche Weise wird gezeigt dass im Falle $a^2 < l^2 + b^2 - r^2$ die Schränkung positiv ist (Abb. 3). Die Schlussfolgerung ist also: Sind die Strecken l, r, a und b eines Ladengetriebes (Koppeltrieb) bekannt, dann ist bei

$a^2 = l^2 + b^2 - r^2$, nicht geschränktes Getriebe;
$a^2 > l^2 + b^2 - r^2$, geschränktes Getriebe, Schränkung negativ;
$a^2 < l^2 + b^2 - r^2$, geschränktes Getriebe, Schränkung positiv.

2. Im Falle des geschränkten Ladengetriebes sind die Formeln bekannt die die Wege, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen des Ladenbolzenmittelpunktes angeben [1, S. 140]. Für den Mechanismus mit positiver Schränkung gelten

$$x = K - r\left(\cos\varphi - \frac{r}{2l}\sin^2\varphi - \frac{e}{l}\sin\varphi\right),$$

$$v_C = r\omega\left(\sin\varphi + \frac{r}{2l}\sin 2\varphi + \frac{e}{l}\cos\varphi\right),$$

$$a_C = r\omega^2\left(\cos\varphi + \frac{r}{l}\cos 2\varphi - \frac{e}{l}\sin\varphi\right).$$

Für den Mechanismus mit negativer Schränkung sind folgende Formeln gültig;

$$x = K - r\left(\cos\varphi - \frac{r}{2l}\sin^2\varphi + \frac{e}{l}\sin\varphi\right),$$

$$v_C = r\omega\left(\sin\varphi + \frac{r}{2l}\sin 2\varphi - \frac{e}{l}\cos\varphi\right),$$

$$a_C = r\omega^2\left(\cos\varphi + \frac{r}{l}\cos 2\varphi + \frac{e}{l}\sin\varphi\right).$$

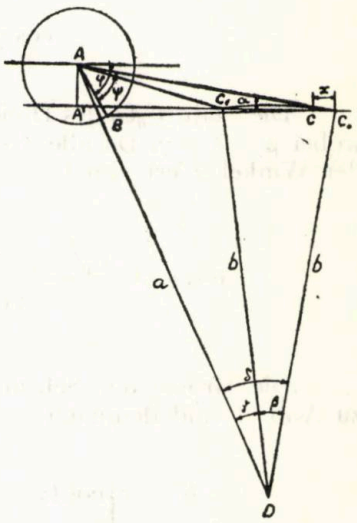


Abb. 4

Dabei ist K eine Konstante $K = \overline{A'C_0} - l + e^2/(2l)$, φ — Winkel zwischen Kurbelrichtung und einer Parallele zum Segment CC_0 (Abb. 4); x — Weg den der Ladenbolzen zurücklegt, von dem Moment wenn $\varphi = 0$ ist; e — Schränkung; v_C — Geschwindigkeit des Ladenbolzens; a_C — Beschleunigung des Ladenbolzens; ω — Winkelgeschwindigkeit der Kurbelwelle der Webmaschine.

Die oben angeführten Formeln besitzen einen bedeutenden Nachteil, nämlich sie stehen nicht in Verbindung mit der vorderen Totlage der Lade, die einen wichtigen Moment für die Untersuchung des Ladengetriebes und der gesamten Webmaschine darstellt. Nach obigen Formeln kann der Verlauf der kinetischen Energie des Ladengetriebes nicht richtig untersucht werden, denn bei $\varphi = 0$ sind Geschwindigkeit v_C und kinetische Energie der Lade nicht gleich null.

Es werden abgeänderte Formeln vorgeschlagen, wobei das Argument der Winkel ψ ist, der bezüglich der Lage der Kurbel bei der vorderen Totlage der Lade gemessen wird. Dazu muss die Grösse des Wikels $\alpha = \varphi - \psi$ errechnet werden (Abb. 4).

Aus dem Dreieck AC_0D ($\overline{AC_0} = l + r$) wird entnommen

$$\cos\delta = \frac{a^2 + b^2 - (l+r)^2}{2ab},$$

während aus dem Dreieck AC_1D ($\overline{AC_1} = l - r$) entnommen wird

$$\cos\gamma = \frac{a^2 + b^2 - (l-r)^2}{2ab}.$$

Die Seite C_0C_1 des Dreiecks $C_0\,DC_1$ wird errechnet $\overline{C_0C_1} = 2\overline{C_0D}\sin(\beta/2)$, wobei $\beta = \delta - \gamma$. Da alle Seiten des Dreiecks C_0C_1A nun bekannt sind, wird der Winkel α errechnet

$$\cos\alpha = \frac{\overline{C_0C_1^2} + (l+r)^2 - (l-r)^2}{2C_0C_1(l+r)} = \frac{b^2\sin^2\frac{\beta}{2} + lr}{b\sin\frac{\beta}{2}(l+r)}.$$

Die Grösse der Schränkung ist $e = (l + r)\sin\alpha$. Die neuen Formeln zu Abb. 4 sind demnach

$$x = K - r\left[\cos(\alpha+\psi) - \frac{r}{2l}\sin^2(\alpha+\psi) + \frac{e}{l}\sin(\alpha+\psi)\right],$$

$$v_C = r\omega\left[\sin(\alpha+\psi) + \frac{r}{2l}\sin 2(\alpha+\psi) - \frac{e}{l}\cos(\alpha+\psi)\right],$$

$$a_C = r\omega^2\left[\cos(\alpha+\psi) + \frac{r}{l}\cos 2(\alpha+\psi) + \frac{e}{l}\sin(\alpha+\psi)\right].$$

Im Falle eines Getriebes mit positiver Schränkung gelten dementsprechend folgende Formeln:

$$x = K - r\left[\cos(\psi-\alpha) - \frac{r}{2l}\sin^2(\psi-\alpha) - \frac{e}{l}\sin(\psi-\alpha)\right],$$

$$v_C = r\omega\left[\sin(\psi-\alpha) + \frac{r}{2l}\sin 2(\psi-\alpha) + \frac{e}{l}\cos(\psi-\alpha)\right],$$

$$a_C = r\omega^2\left[\cos(\psi-\alpha) + \frac{r}{l}\cos 2(\psi-\alpha) - \frac{e}{l}\sin(\psi-\alpha)\right].$$

Das ungeschränkte Ladengetriebe stellt einen Einzelfall dar, bei dem $\alpha = 0$ und infolgedessen $e = 0$.

Bei der Bestimmung der Veränderung der kinetischen Energie des Ladengetriebes haben die oben angeführten Formeln für die Geschwindigkeit des Ladenbolzens einen bedeutenden Vorteil: Nachdem die Grösse des Winkels α errechnet wird, muss bei $\psi = 0$ die Geschwindigkeit v_C gleich Null sein. Das dient zur Überprüfung aller vorhergehenden Berechnungen.

Beispiel. Bei einer Webmaschine hat das Ladengetriebe folgende Abmessungen: $a = 794{,}5$ mm; $b = 709$ mm; $l = 245$ mm; $r = 75{,}5$ mm. Es wird zuerst die Schränkung bestimmt: $a^2 > l^2 + b^2 - r^2$, die Schränkung ist also negativ. Dann werden errechnet $\delta = 23°45'$; $\gamma = 11°11'30''$; $\beta = 12°33'30''$; $\alpha = 9°32'$; $e = 53{,}08$ mm. Bei $\varphi = \alpha + \psi = 9°32' + 0°$ ist $v_C = 0$, was eine Bestätigung der Richtigkeit der angeführten Methode darstellt.

Eingegangen am 22. Januar 1973

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für Weberei

LITERATURVERZEICHNIS

1. Малышев А. Л., Воробьев П. А., *Механика и конструктивные расчеты ткацких станков.* Машгиз, М., 1960.

CU PRIVIRE LA CINEMATICA MECANISMULUI VĂTALEI NEAXIAL DE LA MAȘINA DE ȚESUT

(Rezumat)

Se prezintă o relație metrică drept criteriu prin care se stabilește dacă un mecanism al vătalei de la mașina de țesut (mecanism bielă-manivelă cu balansier) este axial sau neaxial, precizîndu-se și semnul deaxialității. În continuare se stabilesc formule noi pentru spațiul, viteza și accelerația bolțului vătalei, în condițiile în care argumentul este legat de poziția extremă din față a vătalei. Formulele prezentate sînt necesare pentru o corectă cercetare a dinamicii mecanismului vătalei.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—4, 1973
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 676.66

ACŢIONAREA DIFERENŢIATĂ LA UN SINGUR NIVEL A ORGANELOR PRODUCĂTOARE DE OCHIURI LA MAŞINILE DE TRICOTAT, PRIN CAME CONSTITUITE DIN MAI MULTE SECŢIUNI

DE

MIRCEA MATEESCU

Pentru producerea tricoturilor cu desene de legătură şi combinate apare necesitatea imprimării unor traiectorii distincte la aceleaşi sisteme de tricotare pentru diferitele organe de formare a ochiurilor dispuse liber în canalele suporţilor lor.

În acest scop, acele, împingătorii, selectorii sînt prevăzuţi cu călcîie de acţionare de diferite înălţimi iar camele de acţionare sînt constituite din mai multe secţiuni care pot ocupa independent mai multe poziţii, determinînd acţionarea diferenţiată a organelor producătoare de ochiuri.

Poziţiile extreme ale traiectoriilor acelor dispuse liber în canelele fonturii, acţionate succesiv, direct sau indirect de către lacăte pentru executarea diferitelor tipuri de ochiuri sînt: $S - I - B$, pentru executarea ochiurilor normale; $S - I_n - B$, pentru acumularea unei bucle; S, pentru reţinerea ochiurilor sau buclelor formate la sistemul de tricotare precedent, în care conform fig. 1; S reprezintă staţionarea acelor la nivelul liniei de aruncare L_a, I — poziţia de închidere (deplasarea ochiului vechi pe tija acului), B — — poziţia de buclare (tragerea firului depus prin ochiul vechi, datorită deplasării capului acului sub linia de aruncare cu o distanţă x potrivit desimii tricotului), I_n—poziţia de închidere neterminată (deplasarea ochiului vechi pe limba deschisă a acului).

În toate cazurile acţionării diferenţiate a organelor producătoare de ochiuri cu călcîie de atac de înălţimi diferite se pune problema determinării tuturor poziţiilor posibile ale camelor de acţionare, poziţii care determină traiectorii distincte pentru diferitele tipuri de ace ceea ce conduce la executarea tricoturilor cu desene.

În cele ce urmează se prezintă o metodă originală de determinare a numărului de poziții posibile ale camelor de acționare a acelor pentru următoarele situații :

1. Acționarea diferențiată la un singur nivel pentru două traiectorii distincte $S—I—B$ și $S—I_n—B$ folosind ace cu călcîie de atac de înălțimi diferite :

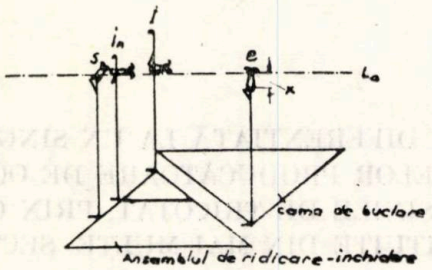


Fig. 1

1.1 : cu călcîie de acționare de două înălțimi i și s ;
1.2 : cu călcîie de acționare de trei înălțimi i, i_1 și s ;
1.3 : cu călcîie de acționare de patru înălțimi i, i_1, i_2 și s.

În aceste cazuri cama de acționare constituită din mai multe secțiuni este o camă de închidere. Rolul acestei came este de a menține în poziția I_n acele ridicate de cama de ridicare sau de acționare a acelor din poziția I_n pînă în poziția I.

2. Acționarea diferențiată la un singur nivel pentru trei traiectorii distincte $S—I—B$; $S—I_n—B$ și S folosind ace cu călcîie de atac de înălțimi diferite :

2.1 : cu călcîie de acționare de două înălțimi i și s ;
2.2 : cu călcîie de acționare de trei înălțimi i, i_1 și s ;
2.3 : cu călcîie de acționare de patru înălțimi i, i_1, i_2 și s.

În aceste cazuri cama de acționare constituită din mai multe secțiuni este o camă de ridicare-închidere. Rolul acestei came este de a menține acele în poziția S, de a le deplasa pe traiectoria $S—I_n$ sau pe traiectoria $S—I$.

Cazul 1.1 (fig. 2)

Se consideră o camă de închidere constituită din două secțiuni a și b care acționează asupra acelor cu călcîi înalt i și cu călcîi scurt s. Secțiunea a este cea mai apropiată de suprafața fonturii și poate acționa asupra ambelor tipuri de ace (i și s) în timp ce secțiunea b fiind dispusă la o distanță mai mare decît înălțimea călcîiului scurt s al acului dar mai mică decît înălțimea călcîiului înalt i, va putea acționa numai asupra acelor cu călcîie înalte. Ținînd seama că

ambele secțiuni *a* și *b* pot ocupa fiecare cîte două poziții (I_n și respectiv I) rezultă :

$$N_t = C_4^2 = 6,$$

în care : N_t — numărul total de combinări de patru poziții ale celor două secțiuni (cîte două poziții pentru fiecare secțiune) luate cîte două.

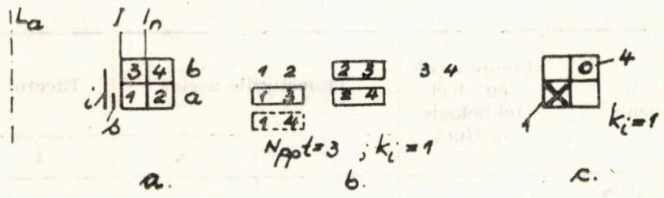


Fig. 2

Notînd cele patru poziții ale celor două secțiuni cu *1, 2, 3, 4,* și desfășurînd toate combinațiile de patru poziții luate cîte două (fig. 2*b*), rezultă că numai unele combinații pot fi realizate efectiv *13, 14, 23, 24* în timp ce combinațiile *12* și *34* nu pot fi realizate deoarece ar însemna că aceeași secțiune ocupă simultan două poziții.

Astfel :

$$N_{pp} = C_4^2 - C_2^1 C_2^2 = 6 - 2 \cdot 1 = 4,$$

în care : N_{pp} — numărul de poziții posibile, C_4^2 — combinări de patru poziții luate cîte două, C_2^1 — combinări de două secțiuni luate cîte una (aceeași secțiune ar ocupa simultan ambele poziții), C_2^2 — combinări de două poziții ale aceleiași secțiuni luate cîte două.

Analizînd efectul tehnologic al celor patru combinații posibile *13, 14, 23, 24* se observă că numai combinațiile *13, 23, 24* (încadrate cu linii continue în fig. 2*b*) sînt distincte și determină o anumită acționare a celor două tipuri de ace în timp ce combinația *14* (încadrată cu linie punctată în fig. 2*b*) are același efect tehnologic cu combinația *13.*

Astfel :

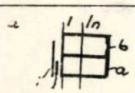
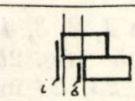
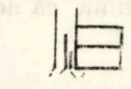
$$N_{ppt} = C_4^2 - (C_2^1 C_2^2 + k_i) = 6 - (2 \cdot 1 + 1) = 3,$$

în care : N_{ppt} — numărul total de poziții posibile cu efect tehnologic distinct, k_i — numărul de poziții fără efect tehnologic distinct ($k_i = 1$).

K_i se poate extrage din desfășurata tuturor combinațiilor (fig. 2 *b*) sau se poate determina pe cale grafică conform fig. 2*c* unde pentru poziția *1* a secțiunii *a* poziția *4* a secțiunii *b* este fără efect tehnologic distinct deoarece ambele tipuri de ace (*i* și *s*) vor fi acționate de secțiunea *a* pînă în poziția *I.*

Traiectoriile acelor şi efectul tehnologic pentru cele trei poziţii ale secţiunilor *a* şi *b* cu efect tehnologic distinct se prezintă în tabelul 1. În tabelul 1, *ON* reprezintă ochiurile normale iar *OD* — ochiurile duble. Se menţionează că poziţiile posibile ale celor două secţiuni ale camei de închidere pentru cazul analizat coincide cu situaţia camelor de închidere din disc de la maşina interlock Kovo Uniplet.

Tabelul 1

Nr. poziţiilor	Poziţiile camelor	Combinaţiile cu efect tehnologic distinct	Traiectoriile acelor		Efectul tehnologic	
			i	*s*	*i*	*s*
I		*1 3*	*S—I—B*	*S—I—B*	*ON*	*ON*
II		*2 3*	*S—I—B*	*S—I_n—B*	*ON*	*OD*
III		*2 4*	*S—I_n—B*	*S—I_n—B*	*OD*	*OD*

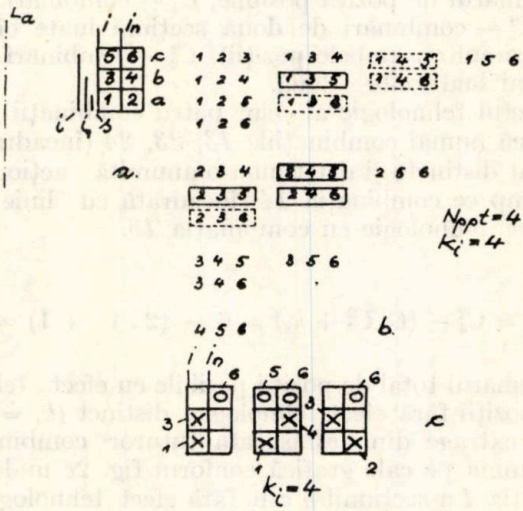


Fig. 3

Menținînd același raționament și pentru celelalte cazuri, rezultă relații particulare pentru determinarea N_{ppt} concretizate după cum urmează :

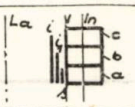
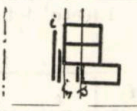
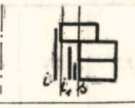
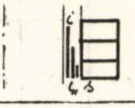
Cazul 1.2 (fig. 3)

$$N_t = C_6^3 = 20, \quad N_{pp} = C_6^3 - C_3^2 C_4^3 = 20 - 3 \cdot 4 = 8,$$

$$N_{ppt} = C_6^3 - (C_3^2 C_4^3 + k_i) = 20\,(3 \cdot 4 + 4) = 4.$$

În tabelul 2 se prezintă traiectoriile acelor i, i_1, s și efectul tehnologic pentru cele patru poziții cu efect tehnologic distinct ale secțiunilor *a*, *b*, *c*.

Tabelul 2

Nr. poziției	Pozițiile camelor	Combinații cu efect tehnologic distinct	Traiectoriile acelor			Efectul tehnologic		
			i	i_1	s	i	i_1	s
I		*1 3 5*	*S−I−B*	*S−I−B*	*S−I−B*	*ON*	*ON*	*ON*
II		*2 3 5*	*S−I−B*	*S−I−B*	*S−I_n−B*	*ON*	*ON*	*OD*
III		*2 4 5*	*S−I−B*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*ON*	*OD*	*OD*
IV		*2 4 6*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*OD*	*OD*	*OD*

Din cauza numărului mare de combinații, pentru următoarele cazuri nu se mai prezintă toate combinațiile posibile ci numai N_{pp} (încadrate cu linii continue) și k_i (încadrate cu linii punctate).

Cazul 1.3 (fig. 4)

$$N_t = C_8^4 = 70,$$

$$N_{pp} = C_8^4 - (C_4^3 C_6^4 - C_4^2 C_4^4) = 70 - (4 \cdot 15 - 6 \cdot 1) = 16,$$

$$N_{ppt} = C_8^4 - [(C_4^3 C_6^4 - C_4^2 C_4^4) + k_i] = 70 - [(4 \cdot 15 - 6 \cdot 1) + 11)] = 5.$$

În tabelul 3 se prezintă traiectoriile acelor i, i_1, i_2, s și efectul tehnologic pentru cele cinci poziții cu efect tehnologic distinct ale secțiunilor *a*, *b*, *c*, *d*.

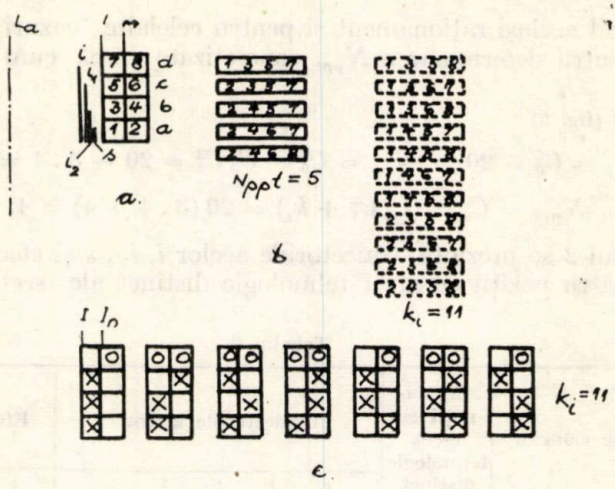
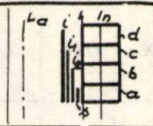
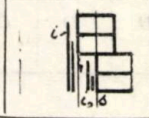
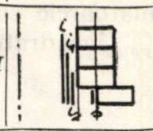
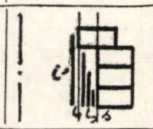
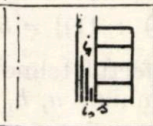


Fig. 4

Tabelul 3

Nr. poziţiei	Poziţiile camelor	Combinaţii cu efect tehnologic distinct	Traiectoriile acelor				Efectul tehnologic			
			i	i_1	i_2	s	i	i_1	i_2	s
I		*1 3 5 7*	*S–I–B*	*S–I–B*	*S–I–B*	*S–I–B*	*ON*	*ON*	*ON*	*ON*
II		*2 3 5 7*	*S–I–B*	*S–I–B*	*S–I–B*	*S–I_n–B*	*ON*	*ON*	*ON*	*OD*
III		*2 4 5 7*	*S–I–B*	*S–I–B*	*S–I_n–B*	*S–I_n–B*	*ON*	*ON*	*OD*	*OD*
IV		*2 4 5 7*	*S–I–B*	*S–I_n–B*	*S–I_n–B*	*S–I_n–B*	*ON*	*OD*	*OD*	*OD*
V		*2 4 6 8*	*S–I_n–B*	*S–I_n–B*	*S–I_n–B*	*S–I_n–B*	*OD*	*OD*	*OD*	*OD*

Cazul 2.1 (fig. 5)

$$N_t = C_6^2 = 15,$$

$$N_{pp} = C_6^2 - C_2^1 C_3^2 = 15 - 2 \cdot 3 = 9,$$

$$N_{ppt} = C_6^2 - (C_2^1 C_3^2 + k_i) = 15 - (2 \cdot 3 + 3) = 6.$$

În tabelul 4 se prezintă traiectoriile acelor *i*, *s* și efectul tehnologic pentru cele șase poziții cu efect tehnologic distinct ale secțiunilor *a* și *b*. În cazul 2, pe lîngă ochiuri normale *ON*, ochiuri duble *OD*, există posibilitatea reținerii ochiurilor sau buclelor *R* formate la sistemul precedent.

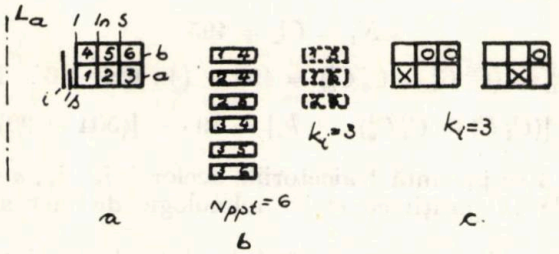
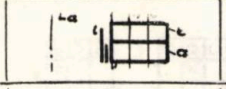
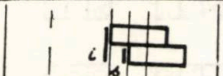
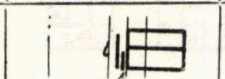
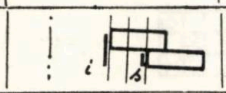
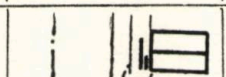
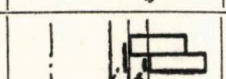


Fig. 5

Tabelul 4

Nr. poziției	Pozițiile camelor	Combinații cu efect tehnologic distinct	Traiectoriile acelor		Efectul tehnologic	
			i	*s*	*i*	*s*
I		*1 4*	*S−I−B*	*S−I−B*	*ON*	*ON*
		*2 4*	*S−I−B*	*S−I_n−B*	*ON*	*OD*
III		*2 5*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*OD*	*OD*
IV		*3 4*	*S−I−B*	*S*	*ON*	*R*
V		*3 5*	*S−I_n−B*	*S*	*OD*	*R*
VI		*3 6*	*S*	*S*	*R*	*R*

Cazul 2.2 (fig. 6)

$$N_t = C_9^3 = 84,$$

$$N_{pp} = C_9^3 - (C_3^2 C_6^3 - C_3^1 C_3^3) = 84 - (3 \cdot 20 - 3 \cdot 1) = 27,$$

$$N_{ppt} = C_9^3 - [(C_3^2 C_6^3 - C_3^1 C_3^3) + k_i] = 84 - (57 + 17) = 10.$$

În tabelul 5 se prezintă traiectoriile acelor i, i_1, s și efectul tehnologic pentru cele zece poziții cu efect tehnologic distinct ale secțiunilor a, b, c.

Cazul 2.3 (fig. 7)

$$N_t = C_{12}^4 = 495,$$

$$N_{pp} = C_{12}^4 - (C_4^3 C_9^4 - C_4^2 C_6^4) = 495 - (4 \cdot 126 - 6 \cdot 15) = 81,$$

$$N_{ppt} = C_{12}^4 - [(C_4^3 C_9^4 - C_4^2 C_6^4) + k_i] = 495 - [(504 - 90) + 66] = 15.$$

În tabelul 6 se prezintă traiectoriile acelor i, i_1, i_2, s și efectul tehnologic pentru cele 15 poziții cu efect tehnologic distinct ale secțiunilor a, b, c și d.

Determinarea și cunoașterea efectului tehnologic al tuturor pozițiilor camelor lacătelor mașinilor de tricotat are implicații directe asupra folosirii integrale a posibilităților tehnologice la o mașină dată. Cunoașterea și folosirea concretă a posibilităților tehnologice ale unei mașini de tricotat conduce la lărgirea sortimentului de tricoturi de diferite structuri. Mobilitatea sorti-

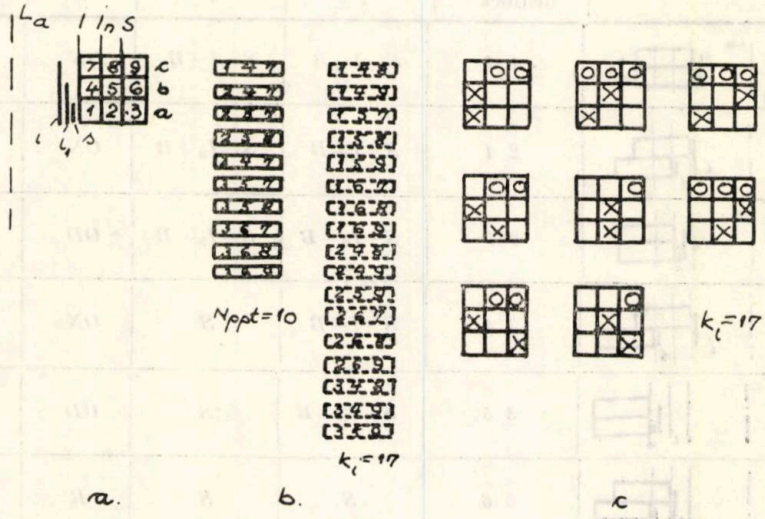
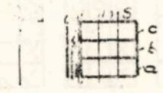
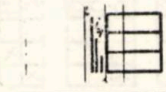
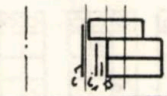
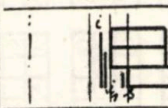
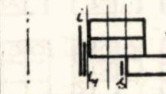
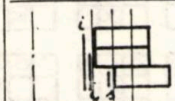
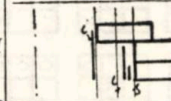
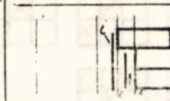
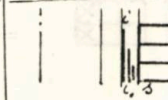


Fig. 6

Tabelul 5

Nr. poziţiei	Poziţiile camelor	Combinaţii cu efect tehnologic distinct	Traiectoriile acelor			Efectul tehnologic		
			i	i_1	s	i	i_1	s
I		*1 4 7*	*S−I−B*	*S−I−B*	*S−I−B*	*ON*	*ON*	*ON*
II		*2 4 7*	*S−I−B*	*S−I−B*	*S−I_n−B*	*ON*	*ON*	*OD*
III		*2 5 7*	*S−I−B*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*ON*	*OD*	*OD*
IV		*2 5 8*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*OD*	*OD*	*OD*
V		*3 4 7*	*S−I−B*	*S−I −B*	*S*	*ON*	*ON*	*R*
VI		*3 5 7*	*S−I−B*	*S−I_n−B*	*S*	*ON*	*OD*	*R*
VII		*3 5 8*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*S*	*OD*	*OD*	*R*
VIII		*3 6 7*	*S−I−B*	*S*	*S*	*ON*	*R*	*R*
IX		*3 6 8*	*S−I_n−B*	*S*	*S*	*OD*	*R*	*R*
X		*3 6 9*	*S*	*S*	*S*	*R*	*R*	*R*

mentului de tricoturi ce pot fi realizate pe o mașină de tricotat dată, constituie de fapt o caracteristică comună a mașinilor de tricotat prevăzute cu ace mobile acționate succesiv de lacăte de diferite construcții, fără folosirea unor dispozitive desenatoare de selectare individuală sau în grup.

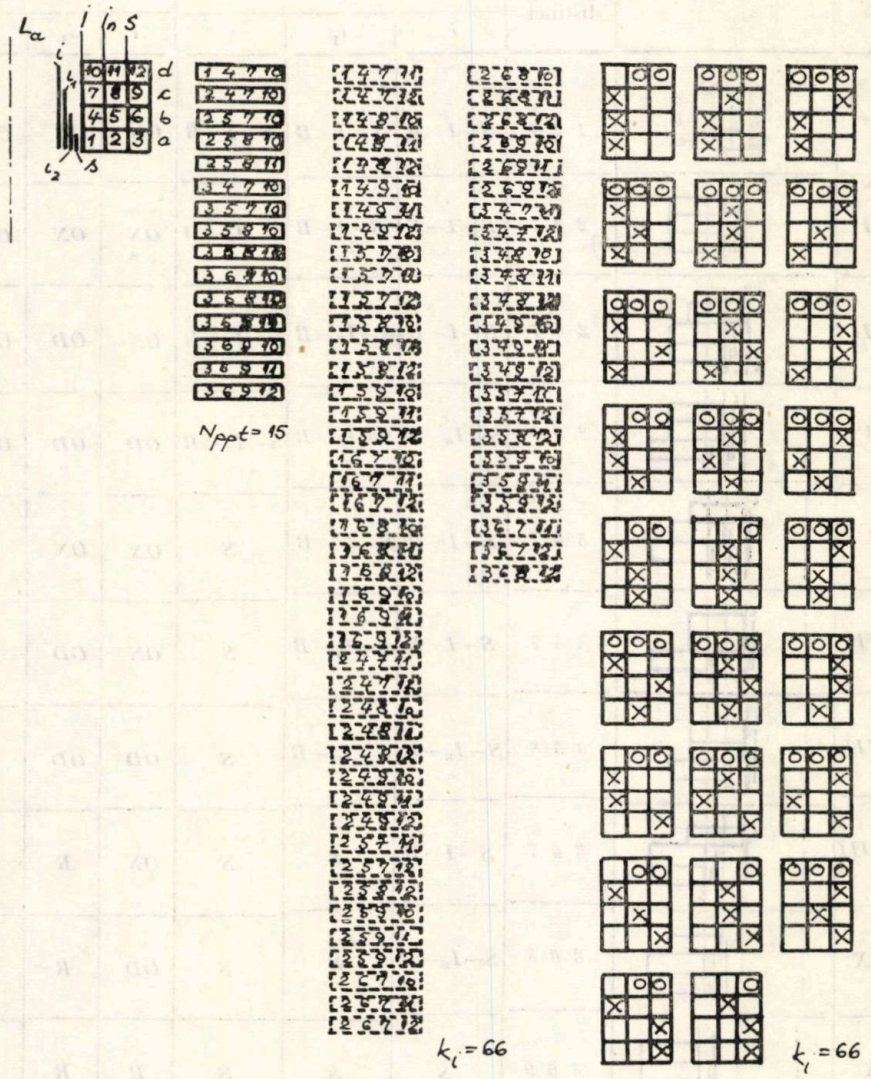
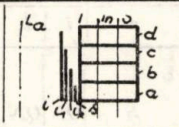
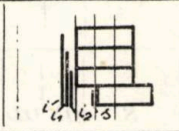
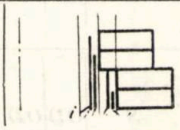
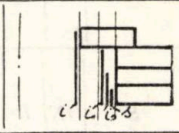
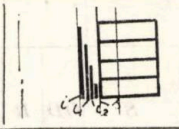
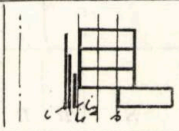
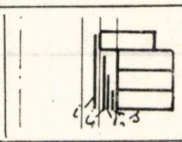
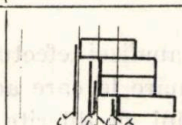
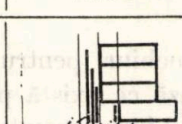
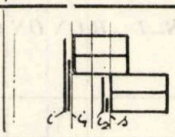
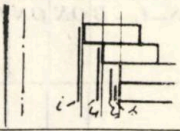
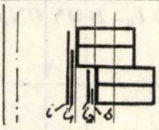
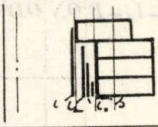
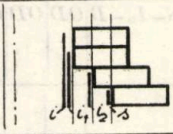
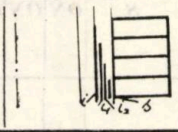


Fig. 7

Tabelul 6

Nr. p ozi-ţiei	Poziţiile camelor	Combinaţii cu efect tehnologic distinct	Traiectoriile acelor				Efectul tehnologic			
			i	i_1	i_2	s	i	l_1	l_2	s
I		*1 4 7 10*	*S−I−B*	*S−I−B*	*S−I−B*	*S−I −B*	*ON*	*ON*	*ON*	*ON*
II		*2 4 7 10*	*S−I−B*	*S−I−B*	*S−I−B*	*S−I_n−B*	*ON*	*ON*	*ON*	*OD*
III		*2 5 7 10*	*S−I−B*	*S−I−B*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*ON*	*ON*	*OD*	*OD*
IV		*25 8 10*	*S−I−B*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*ON*	*OD*	*OD*	*OD*
V		*2 5 8 11*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*OD*	*OD*	*OD*	*OD*
VI		*3 4 7 10*	*S−I−B*	*S−I−B*	*S−I−B*	*S*	*ON*	*ON*	*ON*	*R*
VII		*3 5 7 10*	*S−I−B*	*S−I−B*	*S−I_n−B*	*S*	*ON*	*ON*	*OD*	*R*
VIII		*3 5 8 10*	*S−I−B*	*S−I_n−B*	*S−I_n−B*	*S*	*ON*	*OD*	*OD*	*R*
IX		*3 5 8 11*	*S−I_n−B*	*S−I_nB*	*S−I_n−B*	*S*	*OD*	*OD*	*OD*	*R*

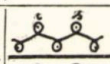
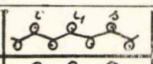
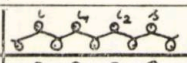
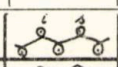
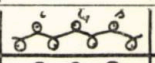
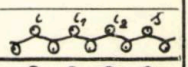
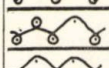
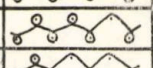
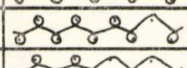
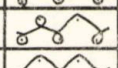
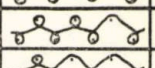
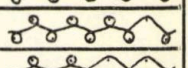
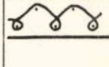
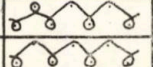
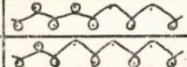
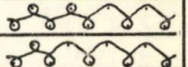
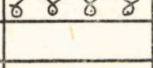
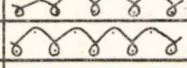
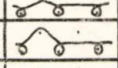
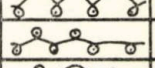
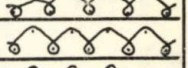
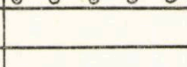
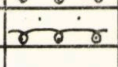
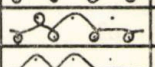
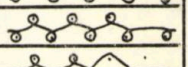
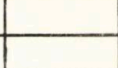
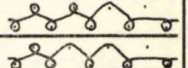
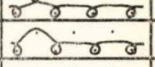
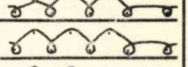
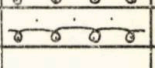
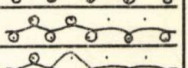
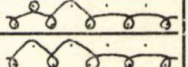
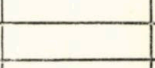
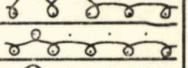
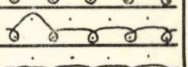
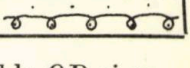
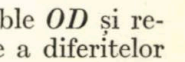
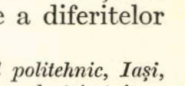
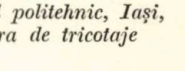
continuare tabel 6

Nr. poziţiei	Poziţiile camelor	Combinaţii cu efect tehnologic distinct	Traiectoriile acelor				Efectul tehnologic			
			i	i_1	i_2	s	i	i_1	i_2	s
X		*3 6 7 10*	*S–I–B*	*S–I–B*	*S*	*S*	*ON*	*ON*	*R*	*R*
XI		*3 6 8 10*	*S–I–B*	*S–I_n–B*	*S*	*S*	*ON*	*OD*	*R*	*R*
XII		*3 6 8 11*	*S–I_n–B*	*S–I_n–B*	*S*	*S*	*OD*	*OD*	*R*	*R*
XIII		*3 6 9 10*	*S–I–B*	*S*	*S*	*S*	*ON*	*R*	*R*	*R*
XIV		*3 6 9 11*	*S–I_n–B*	*S*	*S*	*S*	*OD*	*R*	*R*	*R*
XV		*3 6 9 12*	*S*	*S*	*S*	*S*	*R*	*R*	*R*	*R*

În concluzie pentru exemplificarea concretă a analizei efectuate se consideră o maşină circulară de tricotat cu diametru mare la care acele cilindrului execută numai ochiuri normale iar acele discului, de diferite tipuri, sînt acţionate de lacăte conform cazurilor analizate.

În tabelul 7 se prezintă secţiunile rîndurilor de ochiuri pentru toate poziţiile posibile determinate prin calcul. Se menţionează că există posibilităţi practic nelimitate de executare a tricoturilor cu ochiuri normale *ON* şi

Tabelul 7

Nr. poziției	Secțiunile rîndurilor de ochiuri pentru cazurile analizate					
	Cazul 1.1, tabelul 1 $N_{ppt} = 3$	Cazul 1.2. tabelul 2 $N_{ppt} = 4$	Cazul 1.3. tabelul 3 $N_{ppt} = 5$	Cazul 2.1. tabelul 4 $N_{ppt} = 6$	Cazul 2.2. tabelul 5 $N_{ppt} = 10$	Cazul 2.3. tabelul 6 $N_{ppt} = 15$
I						
II						
III						
IV						
V						
VI						
VII						
VIII						
IX						
X						
XI						
XII						
XIII						
XIV						
XV						

ochiuri duble ***OD*** sau a tricoturilor cu ochiuri normale *ON*, duble *OD* și reținute, în anumite zone ale tricoturilor prin aranjarea pe grupe a diferitelor tipuri de ace.

Primită la 18 iunie 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tricotaje

BIBLIOGRAFIE

1. Mateescu M., *Tehnologia tricotajelor*. E.D.P., Buc., pp. 274—283, 502—533, 1970.
2. Cerchez M., *Aplicații ale matematicii în practică*. EDP, Buc., pp. 254—259, 1970.

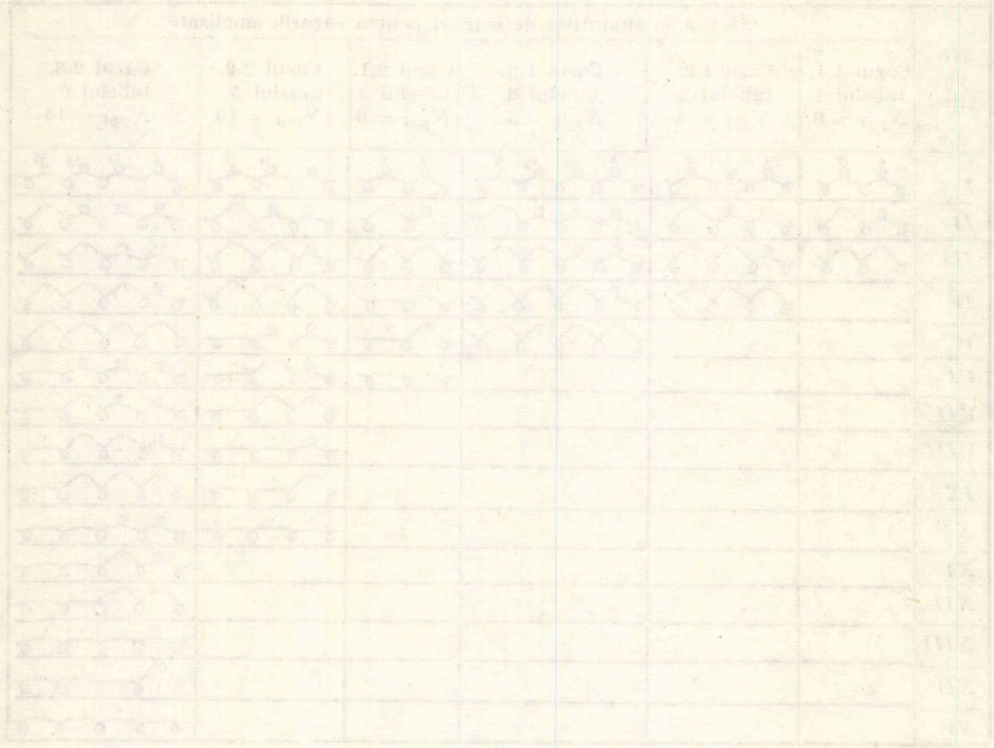
ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫЙ ПРИВОД НА ОДИН УРОВЕНЬ ПЕТЛЕОБРАЗУЮЩИХ ОРГАНОВ ДЛЯ ТРИКОТАЖНЫХ МАШИН ПРИ КЛИНАХ, СОСТОЯЩИХ ИЗ МНОГИХ РАЗРЕЗОВ

(Резюме)

Описаны общие соотношения исследования числа возможных положений подъемных клинов в шести разных случаях.

Для каждого анализированного случая представлены в таблицах положения с разным технологическим эффектом определенные сначала путем расчета.

В конце для всех анализированных случаев представлены разрезы петельных рядов для всех положений с разным технологическим эффектом.



BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XIX (XXIII), fasc. 1—4, 1973
Secţia VII
TEXTILE. PIELĂRIE

C.Z. 677.054

CU PRIVIRE LA CALCULUL DEPLASĂRII AXIALE A BENZILOR LA URZIREA ÎN BENZI

DE

D. LIUŢE

În timpul înfăşurării pe tamburul urzitorului, fiecare bandă primeşte o deplasare axială pentru a crea stabilitatea necesară spirelor marginale din benzi. La fiecare rotaţie a tamburului, banda se deplasează cu o anumită cantitate g, care depinde de fineţea firului T_t, constanta fineţii firelor A, desimea în urzeală D_u, coeficientul de umplere a înfăşurării K_u şi unghiul β, dintre generatoarea tamburului şi cea a conului tamburului (fig. 1). Relaţia de calcul este următoarea [1]:

$$g = \frac{\pi A^2 T_t D_u}{4 K_u \operatorname{tg}\beta}. \tag{1}$$

Utilizarea acestei relaţii la calculul efectiv al deplasării benzii prezintă dificultăţi, deoarece pentru o urzeală ce urmează a fi obţinută nu se cunosc valorile reale ale coeficientului de umplere şi nici constanta fineţii firelor pentru cazul concret al firului înfăşurat pe tambur. De aceea se va prezenta mai jos o nouă relaţie de calcul cu posibilităţi de utilizare mai mari.

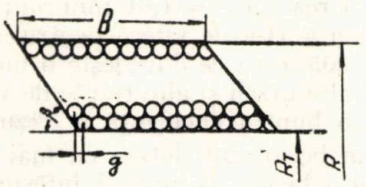


Fig. 1. — Schema secţiunii benzii.

Astfel, dacă se ţine cont că raportul dintre densitatea de înfăşurare γ şi densitatea aparentă a firului γ_f este tocmai coeficientul de umplere a înfăşurării [2], şi că $A = 2/\sqrt{1\,000\pi\gamma_f}$ se obţine pentru g relaţia:

$$g = \frac{T_t D_u}{1\,000\gamma \operatorname{tg} \beta} \quad (2)$$

Relația (2) se poate folosi mai ușor, deoarece densitatea de înfășurare este o caracteristică structurală ale cărei valori optime sînt cunoscute în funcție de tipul și finețea firului.

Este posibil a determina încă o formă a relației care să exprime deplasarea benzii în funcție de lungimea urzelii ce urmează a fi înfășurată. Pentru aceasta se va exprima densitatea ca raport între greutate și volum, iar pe acestea din urmă sub forma:

$$G = \frac{T_t L n_{f1}}{1\,000} \quad \text{și} \quad V = \pi(R^2 - R_T^2)\, B.$$

În aceste relații, L este lungimea urzelii ce urmează a fi înfășurată, n_{f1} — numărul de fire dintr-o bandă, B — lățimea unei benzi, iar R și R_T — — raza înfășurării, respectiv a tamburului. Rezultă că densitatea înfășurării pe tambur se poate calcula cu relația:

$$\gamma = \frac{L T_t D_u}{1\,000\pi(R^2 - R_T^2)} \quad (3)$$

Ținînd cont de relația (3) deplasarea axială a benzii mai poate fi calculată cu formula:

$$g = \frac{\pi(R^2 - R_T^2)}{L \operatorname{tg} \beta} \quad (4)$$

Relația (4) oferă legătura dintre deplasarea benzii pe de o parte și lungimea urzelii, dimensiunile și conicitatea tamburului pe de altă parte.

Rezultatele obținute prin folosirea relațiilor (2) sau (4) corespund cu cele reale obținute pe mașină. De exemplu, pe tamburul mașinii Benninger cu $R_T = 398$ mm s-a înfășurat o urzeală cu lungimea $L = 1\,000$ m, finețea 17 tex, unghiul conului $\beta = 6°10'$ și raza de înfășurare pe tambur $R = 441$ mm. Conform relației (4) rezultă $g = 1{,}01$ mm/rot; conform schemei cinematice a mașinii și treptei a II-a de viteză pentru spata de lățime cu care s-a lucrat, rezultă $g = 1{,}005$, ceea ce dovedește o bună apropiere a rezultatelor. Verificările pentru alte urzeli și alte trepte de viteză a spetei de lățime au arătat de asemenea o bună coincidență a rezultatelor.

Toate urzitoarele în benzi sînt dotate cu mai multe trepte de viteză pentru deplasarea axială a benzii, permițînd înfășurarea urzelilor cu caracteristici diferite. Fiecărei trepte de viteză îi corespunde o anumită lungime maximă a urzelii înfășurate. Valoarea maximă a lungimii rezultă din condiția acoperirii de către fire a întregii lungimi a generatoarei conului tamburului, indiferent de treapta de viteză. Ținîndu-se cont și de relația (4), condiția de mai sus se poate exprima prin:

$$(5) \qquad L_{max} = \frac{\pi(R_{max} + R_T)\sqrt{L_g^2 - (R_{max} - R_T)^2}}{g},$$

în care R_{max} este raza maximă de înfășurare, iar L_g — lungimea generatoarei conului tamburului.

Relația (5) va putea fi folosită la alegerea treptei de viteză pentru deplasarea benzii, atunci cînd se cunoaște lungimea urzelii ce urmează a fi obținută. Rezultatele obținute cu ajutorul relației amintite corespund valorilor realizate practic pe mașini. De exemplu, mașina Benninger dispune de 6 trepte cărora le corespund valorile lui g egale cu 2,11; 1,005; 0,65 0,47; 0,415 și 0,361 mm/rot. Corespunzător acestor trepte și măsurînd pe mașină R_{max} = 598 mm, R_T = 398 mm, L_g = 852 mm, au rezultat următoarele lungimi maxime: 1 230; 2 590, 4 000, 5 540, 6 250 și 7 225. Lungimile maxime recomandate în urma experimentărilor practice ale uzinei constructoare sînt 1 000, 2 100, 3 300, 4 500, 5 150 și 5 900. Lungimile calculate sînt mai mari decît cele recomandate de uzină, deoarece în practică nu e indicată acoperirea de către fire a întregului con de bază și nici atingerea razei maxime posibile a înfășurării. Coeficientul de siguranță al lungimilor practice recomandate variază între 1,21...1,23 și depășirea acestui coeficient va conduce la ieșirea firelor în afara zonei de înfășurare pe tambur.

În concluzie, relațiile stabilite pentru calculul deplasării axiale a benzii sînt verificate în practică și vor putea fi utilizate mai ușor, deoarece conțin mărimi ce se obțin cu ușurință; relația (4) a condus și la găsirea modului de calcul al lungimii maxime posibile de înfășurat cu o anumită treaptă de viteză a deplasării benzii.

Primită la 9 iunie 1972

Institutul politehnic, Iași.
Catedra de țesătorie

BIBLIOGRAFIE

1. Ștefănescu C. I., *Preparația în țesătorii*. Ed. tehn., Buc., 1968.
2. Liuțe D., *Contribuții la analiza structurii bobinelor cu înfășurare în cruce neuniformă*. Ind. textilă, 6 (1971).

ÜBER DIE BERECHNUNG DES AXIALVORSCHUBS DER BÄNDER BEI DER KONUSSCHÄRMASCHINE

(Zusammenfassung)

Es werden zwei Formeln für die Berechnung des Axialvorschubs der Bänder bei Konusschärmaschinen abgeleitet, die in der Praxis eine leichtere Anwendung finden als die aus der Literatur bekannte Formel. Es wird ferner eine Formel präsentiert für die Maximallänge des Bandes das bei einem bestimmten Axialvorschub, auf die Trommel aufgewickelt werden kann.

Nr. coli tipar 8

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică Iași, Str. Vasile Alecsandri nr. 6, sub cd. nr. 83
Republica Socialistă România

1974 AUG 09

40822